

International application No.

PCT/JP97/00213

	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
Int.	Int. Cl <sup>6</sup> H01121/20, C22F1/00				
According t	o International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC			
	DS SEARCHED				
	ocumentation searched (classification system followed by	classification symbols)			
Int.	Cl <sup>6</sup> H01121/20, C22F1/00				
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the es		e fields searched		
•	ui Jitsuyo Shinan Koho	1960 - 1994 1971 - 1994			
Electronic da	ata base consulted during the international search (name o	of data base and, where practicable, search to	erms used)		
			·		
C POCT	BATATE CONTENTS TO DE				
<b></b>	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.		
Х	JP, 06-333823, A (Fuji Xero December 2, 1994 (02. 12. 9		1, 2, 9-11, 19-21, 23,		
	Page 3, right column, lines		62		
	(Family: none)				
х	JP, 02-271611, A (Sanyo Ele	ctric Co., Ltd.),	1, 2, 9-11		
Y	November 6, 1990 (06. 11. 9	0),	3, 5-8		
	Claim 1; Table 1 & US, 5200	630			
Y	JP, 02-217476, A (Shunpei Y	amazaki),	5 - 8		
	August 30, 1990 (30. 08. 90), Page 4, upper left column, lines 4 to 6;				
	page 5, lower left column,	line 13 to lower			
	right column, line 9 (Famil				
Y	JP, 58-122036, A (Matsushit	a Electric	3		
	Industrial Co., Ltd.),				
	July 20, 1983 (20. 07. 83), Page 4, upper left column,	line 6 to upper			
	right column, line 8 (Famil	y: none)			
		•			
X Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.					
<ul> <li>Special categories of cited documents:</li> <li>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>"Be document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> </ul>					
"E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be					
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other					
	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other considered to involve an inventive step when the document is				
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search report					
April 30, 1997 (30. 04. 97) May 13, 1997 (13. 05. 97)					
Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer					
Jap	Japanese Patent Office				
Facsimile No. Telephone No.					
Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)					



International application No.

PCT/JP97/00213

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Delevent to -lais- 31
		Relevant to claim No
Y	JP, 06-163406, A (Ricoh Co., Ltd.), June 10, 1994 (10. 06. 94), Page 3, left column, lines 38 to 41 (Family: none)	3
X Y	JP, 62-3089, A (Nippon Kogaku K.K.), January 9, 1987 (09. 01. 87), Figs. 5, 6 (Family: none)	44-47, 49 48
Y	JP, 58-90722, A (Mitsubishi Electric Corp.), May 30, 1983 (30. 05. 83), Fig. 2 (Family: none)	44 - 49
Y	JP, 59-121913, A (Fujitsu Ltd.), July 14, 1984 (14. 07. 84), Claim (Family: none)	44 - 49
		,
	·	
,		



# PCT REQUEST

For receiving Office use only	
International Application No.	·
International Filing Date	
Name of receiving Office and "PCT International	Application"

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	Name of receiving Office and "PCT International Application"		
	Applicant's or agent'	's file reference P2675WO-RD	
Box No. I TITLE OF INVENTION	1, ,, ===		
HIGH ENERGY SUPPLY APPARATUS, METHOD O OF MANUFACTURING THIN FILM ELECTRONIC D	F FORMING CRY EVICE	STALLINE FILM AND METHOD	
Box No. II APPLICANT			
Name and address: (Family name followed by given name: for a legal entity, fu The address must include postal code and name of country. The country of the add is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicat			
Seiko Epson Corporation		Telephone No 03-3348-8531 (ex:2610-2615)	
4-1, Nishi-shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, 163 、	JAPAN	Facsimile No 03-3340-4258	
		Teleprinter No.	
	State (i.e. country) of na	I ationality:	
This person is applicant all designated all designated States the United States		United States	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) IN		nerica only the Supplemental Box	
Name and address: (Family name followed by given name: for a legal entity, ful The address must include postal code and name of country. The country of the addr is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicate		This person is:	
ABE Hiroyuki		applicant and inventor	
c/o Seiko Epson Corporation 3-5, Owa 3-chome, Suwa-shi, Nagano-ken 392 JAPAN		inventor only (if this check box is marked, do not fill in below)	
	tate <i>(i.e. country)</i> of na APAN	L tionality:	
This person is applicant all designated all designated States of: States the United States o	tes except 🗵 the U	Inited States	
Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a con	tinuation sheet.	erica only the Supplemental Box	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR AD		SPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	⊠ agent	common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, fu The address must include postal code and name of country	Il official designation.	Telephone No 03-3348-8531	
9338 SUZUKI Kisaburo		(ex:2610-2615)	
9572 KAMIYANAGI Masataka 10726 SUZAWA Osamu		Facsimile No 03-3340-4258	
c/o Seiko Epson Corporation	<u>.</u>	Teleprinter No.	
4-1, Nishi-shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, 163 J	APAN		
Mark this check-box where no agent or common representative is/ha a special address to which correspondence should be sent.	s been appointed and t	he space above is used instead to indicate	

		Shee	No. 2		
Box No. III	FURTHER APPLICANT(S)	AND/OR (FURT	HER) INVENTOR(S	S)	
	If none of the following :	sub-boxes is use	ed, this sheet is no	ot to be in	cluded in the request.
Name and address:	nd address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation.  The address must include postal code and name of country.)		esignation.	This person is:	
MIYASAKA	MIYASAKA Mitsutoshi			applicant only	
			applicant and inventor		
с/о Selko Eps 3-5, Owa 3-cl	son Corporation nome, Suwa-shi, Naga	no-ken 392 J <i>i</i>	APAN		inventor only (if this check box is marked, do not fill in below)
State (i.e. country JAPAN	v) of nationality:		State (i.e. co	ountry) of na	ationality:
This person is applicant for the purposes of:	all designated		nated States except States of America		United States
Name and address:	(Family name followed by give The address must include post	n name: for a legal	entity full official do	signation.	the Supplemental Box This person is:
					applicant only
					applicant and inventor
					inventor only (if this check box is marked, do not fill in below)
State (i.e. country	) of nationality:		State (i.e. con	untry) of na	tionality.
This person is applicant for the purposes of:  Name and address:	all designated States	the United	ated States except States of America	of Arr	Inited States the States indicated in the Supplemental Box
	(Family name followed by give The address must include post	n name; for a legal al code and name o	entity, full official des of country.)	signation.	This person is:
					applicant only
					applicant and inventor
					inventor only (if this check box is marked, do not fill in below)
State (i.e. country)	of nationality:		State (i.e. aci		A. 11
			State (i.e. cou	<i>intry)</i> of na	tionality:
This person is applicant or the purposes of:  Name and address:	all designated States	the United	ated States except States of America	of Am	nited States
	(Family name followed by giver The address must include posta	n name; for a legal al code and name o	entity, full official des f country.)	signation.	This person is:
					applicant only
					applicant and inventor
					inventor only (if this check box is marked, do not fill in below)
State (i.e. country)	of nationality:		State (i = ===	men () = 4 =	
State (i.e. country)	of nationality:		State (i.e. cou	ntry) of nat	ionality:

;	heet	No.	

Box No.	V DESIGNATION OF STATES				
The followi	ing designations are hereby made Rule 4.9(a)	(mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):			
Regional I	Patent	(mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):			
☐ AP	ARIPO Patent: KE Kenya I S Lesotho MW	Molecui CD C			
∐ EA	Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaija RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM T Eurasian Patent Convention of the PCT	Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzatan, KZ Kazakstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention of the PCT			
⊠ ЕР	European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent				
□ OA	OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Gabon, GN Guinea, ML Mali, MR Mauritania, a member State of OAPI and a Contracting St dotted line)	F Central African Republic, CG Congo, CI Cote d'Ivoire, CM Cameroon, GA, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is tate of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify or			
National P	atent (ii other kind of protection or treatmer	nt desired specify on dotted line):			
AL Alba	ហាង	DIU Luxembourg			
AM Arm	nenia	I I V l atvia			
AT Aust	tria				
AU Ausi	tralia	MD Republic Moldova			
BA Bosi	nia and Herzegovina				
BB Barb		MK The former Yugoslav Republic of Macedonia			
BG Bulg	garia	MN Mongolia			
BR Braz	zil				
BY Bela	rus				
CA Cana		NO Norway			
	LI Switzerland and Liechtenstein	NZ New Zealand			
		PL Poland			
	na	I PT Portugal			
	ch Republic	I RO Romania			
	many	RU Russian Federation			
	mark	I ISB Sudan			
_  EE Estoi	nia	SE Sweden			
_  ES Spair	n	SG Singapore			
_ FI Finian	ıd	SI Slovenia			
_ GB Unite	ed Kingdom	SK Slovakia			
J GE Geor	rgia	I TJ Tajikistan			
_  HU Hung	gary				
] IS icelan	d				
JP Japar	n	TR Turkey			
KE Keny	a				
KG Kyrg	yzstan				
KR Repu	iblic of Korea				
KZ Kazal	khstan				
LC Saint					
LD Sri La		UZ Uzbekistan			
LR Liberi		☐ VN Viet Nam			
	<del></del>	Objects			
] LS Leson ] LT Lithua	hoania	a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet			
addition to	o the designations made above the "				
der the PC	T except the designation(s) of	nt also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted			
e applicant	t declares that those additional designations as				
tore the ex	piration of 15 months from the priority date is t	re subject to confirmation and that any designation which is not confirmed to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time			
nt. (Confir nfirmation f	rmation of a designation consists of the filing of a	to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time a notice specifying that designation and the payment of the designation and			
	ees. Confirmation must reach the receiving Official (second sheet) (January 1997)	ice within the 15-month time limit.)			

Sheet No. 4

Box No. VI PRIORITY	CLAIM	Further priority claims are indicate	d in the Supplement In	
The priority of the following earlier	application(s) is hereby claimed:	The state of the s	a III (iie Supplemental Box	
Country (in which, or for which, the application was filed)	Filing Date (day/month/year)	Application No.	Office of filing (only for regional or international application)	
item (1) Japan	30. 01. 96	Japanese Patent Application No. 8-13539	принадану	
item (2) Japan	06. 03. 96	Japanese Patent Application No. 8-49021		
item (3)		·		
The receiving Office is here	e certified copy of the earlier applica eiving Office (a fee may be required eby requested to prepare and transm ne earlier application(s) identified al	mit to the International	h for the purposes of the present	
Box No. VII INTERNAT	TONAL SEARCHING AUTHORITY	•		
Earlier search Fill in where a secontried out or requested and the	iternational search, indicate the Aut arch (international, international-typ Authority is now requested to base arch or request either by reference	e International Searching Authorities thority chosen; the two-letter code may be or other) by the International Search the international search, to the extent to the relevant application (or the transmonth/year):	ing Authority has already been	
Box No. VIII CHECK LIS	ST			
This International application contains the following number of sheets:  1. request : 4 sheets 2. description: 33 sheets 3. claims : 11 sheets 4. abstract : 1 sheets 5. drawings : 10 sheets Total : 59 sheets  Figure No. 4 of the drawings (if any) should accompany the abstract when it is published.  Box No. IX  SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT  Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).  This International application is accompanied by the item(s) marked below:  1. Separate signed power of attorney 5. Separate indications concerning deposited microorganisms 7. Inucleotide and/or amino acid sequence listing (diskette) 8. Other (specify): Request for sending priority documents it is published.  Box No. IX  SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT  Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).  SUZUKI Kisaburo  KAMIYANAGI Masataka  SUZAWA Osamu				
1. Date of actual receipt of the purported  For receiving Office use only				
international application:  3. Corrected date of actual receipt timely received papers or drawin the purported international application.  4. Date of timely receipt of the requestrections under PCT Article 11.  5. International Searching Authority specified by the applicant:	due to later but gs completing cation: uired 1(2):	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	2. Drawings:	
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:				

# **PCT**

### 世界知的所有権機関 国際事務局 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6

H01L 21/20, C22F 1/00

A1 (11)

(11) 国際公開番号

WO97/28559

(43) 国際公開日

1997年8月7日(07.08.97)

(21) 国際出願番号

PCT/JP97/00213

(22) 国際出願日

1997年1月30日(30.01.97)

(30) 優先権データ

特願平8/13539 特願平8/49021 1996年1月30日(30.01.96) JP

1996年3月6日(06.03.96) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)

セイコーエプソン株式会社

(SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP]

〒163 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

阿部裕幸(ABE, Hiroyuki)[JP/JP]

宮坂光敏(MIYASAKA, Mitsutoshi)[JP/JP]

〒392 長野県諏訪市大和三丁目3番5号

セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)

(74) 代理人

弁理士 鈴木喜三郎, 外(SUZUKI, Kisaburo et al.)

〒163 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号

セイコーエプソン株式会社内 Tokyo, (JP)

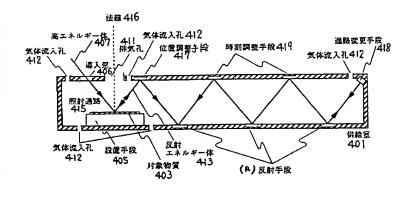
(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

国際調査報告書

(54)Title: HIGH-ENERGY BODY SUPPLYING DEVICE, METHOD OF FORMING CRYSTALLINE FILM, AND METHOD OF PRODUCING THIN-FILM ELECTRONIC APPLIANCE

(54)発明の名称 高エネルギー体供給装置、結晶性膜の形成方法、及び薄膜電子機器の製造方法



401 ... feed chamber

403 ... object substance

405 ... setting means

406 ... introduction window

407 ... high energy body

411 ... exhaust port

412 ... gas inflow port

413 ... reflected high-energy body

415 ... irradiation passage

416 ... normal

417 ... position adjustment means

418 ... route changing means

419 ... time adjustment means

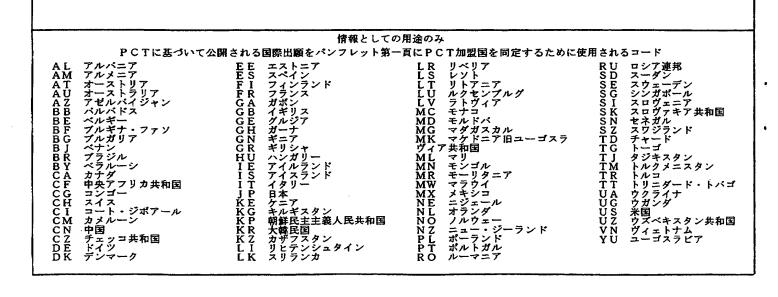
(R) ... reflection means

(57) Abstract

A high-energy body supplying device for stably producing a high-quality melt crystallized film and a method of forming a crystalline film. Melt crystallization does not contaminate the device and controls reconstruction of the surface of the crystallized film. In addition, the efficiency of utilizing the high-energy body is improved by reusing a reflected energy body.

#### (57) 要約

高品質の溶融結晶化膜を安定的に製造する高エネルギー体供給装置を開示し、 結晶性膜の形成方法を示す。溶融結晶化は高エネルギー体供給装置を汚染せず、 結晶化膜表面の再構成を制御する。併せて高エネルギー体の利用効率を反射エネ ルギー体の再使用に依り高める。



#### 明 細 書

高エネルギー体供給装置、結晶性膜の形成方法、及び薄膜電子機器の製造方法

#### 技術分野

本発明はレーザー照射装置に代表される高エネルギー体供給装置と、それらを 用いた結晶性膜の形成方法、及び斯くして得られた結晶性膜を用いる薄膜電子機 器の製造方法に関する。

#### 背景技術

液晶ディスプレイ (LCD) の大画面化や高解像度化に伴い、その駆動方式は 単純マトリックス方式からアクティブマトリックス方式へ移行し、大容量の情報 を表示出来る様に成った。アクティブマトリックス方式は数十万を越える画素を 有するLCDが可能で有り、各画素毎に薄膜トランジスタ(TFT)等のスイッ チング素子を保有する物で有る。各種LCDの基板としては透過型ディスプレイ を可能ならしめる溶融石英板やガラス等の透明絶縁基板が使用されて居る。これ らTFTの能動層としては通常アモルファスシリコン(a-Si)や多結晶シリ コン(poly-Si)等の半導体膜が用いられて居る。画素スイッチング素子 にのみならず、駆動回路迄TFTにて一体化して形成しようとする場合には動作 速度の速い多結晶シリコンの使用が必要不可欠で有る。多結晶シリコン膜を能動 層とする場合は溶融石英板を基板として用い、通常は工程最高温度が1000℃ を越える高温プロセスと呼ばれる製造方法にてTFTが作成されて居る。この場 合多結晶シリコン膜の移動度は $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ から $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ ¹・s⁻¹程度の値となる。一方アモルファスシリコン膜を能動層とする場合には<sup>・</sup> 工程最高温度が400℃程度と低い為、通常のガラス基板が用いられて居る。ア モルファスシリコン膜の移動度は  $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  から  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$ ¹・s⁻¹程度の値で有る。

LCDの表示画面の拡大化や低価格化を進める場合には絶縁基板として安価な通常ガラスを使用する事が求められる。しかしながら前述の如くアモルファスシリコン膜は電気特性が多結晶シリコン膜に比べ著しく劣り、動作速度が遅い等の

WO 97/28559 PCT/JP97/00213

2

問題を有して居る。これに対して高温プロセスにて製造される多結晶シリコンTFTは溶融石英板を用いて居る為、LCDの大型化や低価格化が困難との問題を有して居る。こうした事から通常のガラス基板上に多結晶シリコン膜等の結晶性半導体膜を能動層とする薄膜半導体装置を作成する技術が現在強く求められて居る。所で量産性に富む大型の通常ガラス基板を用いるには、基板の変形を避けるべく工程最高温度を約400℃程度以下とするとの制約が生ずる。これらは現在低温プロセスpoly-Si TFTと称され、開発が進められて居る。結局の所、低温プロセスpoly-Si TFTの最重要技術課題は400℃程度以下の処理温度で如何に優れた結晶性膜を形成するかに有る。又換言すれば優良な結晶性膜を形成する装置を如何に優れた物とするかに有る。所くした課題の解決は単に良好なTFTやそれを用いたLCDを作成し得るにのみならず、太陽電池や半導体素子回路など結晶性膜を使用して居る総ての電子機器の性能を飛躍的に向上せしめ、同時に価格をより低くし得る技術なので有る。

結晶性膜を低温にて形成し、それを用いて薄膜電子機器を作成した第一の従来 技術としてはSID (Society for Information Di splay), 93ダイジェストP. 387 (1993) を挙げられる。ここで は結晶性膜として多結晶シリコン膜が形成され、薄膜電子機器としてはTFTが 作成されて居る。結晶性膜はまず低圧化学気相堆積法(LPCVD法)にて原料 気体としてモノシラン (SiH4) を用い、堆積温度550℃にて50nmのa -Si膜を堆積し、このa-Si膜にレーザー照射を施して形成されて居る。同 ダイジェストには記載されて居ないが、レーザー照射は第1図に示すレーザー照 射装置101にて行われる。レーザー照射装置はレーザー光発信源102とレー ザー照射室から成り、a-Si膜等の被照射体103を表面に有する基板はレー ザー照射室内に設けられたステージ105上に設置される。レーザー照射室の一 部には石英ガラス等で出来たレーザー入射窓がステージに対面する位置に設けら れて居り、このレーザー入射窓106を通じてレーザー光107が入射される。 レーザー入射窓と基板104との距離は通常1cm程度で有る。被照射体へのレ ーザー照射はステージ温度を室温から400℃程度とし、大気中乃至は真空下に て行われる。

こうして結晶性膜で有るpoly-Si膜を得た後、これを利用して薄膜電子

機器(ここではTFT)を作成する。具体的にはpoly-Si膜を所望の形状に加工した後、ゲート絶縁膜として機能する酸化膜をPECVD法等で堆積する。ゲート絶縁膜上にタンタル(Ta)にてゲート電極を形成した後、ゲート電極をマスクとしてドナー又はアクセプター不純物を多結晶シリコン膜に注入してトランジスタのソース・ドレインを自己整合的(セルフ・アライン)に形成する。この不純物注入はイオン・ドーピング法と呼ばれる質量非分離型の注入装置を用い、水素希釈されたフォスフィン(PH $_3$ )やジボラン(B $_2$ H $_6$ )を原料気体として用いて居る。注入イオンの活性化は300℃で有る。その後層間絶縁膜を堆積し、インジウム錫酸化物(ITO)やアルミニウム(A1)で電極や配線を作成してTFTが完成する。

低温で結晶性半導体膜を得る第二の従来技術としては特開平7-99321が挙げられる。第二の従来技術でもa-Si膜を形成後、レーザー照射に依り結晶性膜を得て居る。この際レーザー照射を真空中乃至は不活性気体雰囲気下にて行うので有る。実際同広報の第[0009]段に次の様に記載されて居る。「基板上に形成された半導体薄膜の少なくとも表面層を減圧下または不活性ガス雰囲気中で溶融再結晶化し、溶融再結晶化された半導体薄膜が形成された基板(1)を減圧下または不活性ガス雰囲気中に保持したまま、溶融再結晶化された半導体薄膜上に絶縁膜を形成する工程に移るようにして居る。」第二の従来技術に於いても斯様にして得られた多結晶シリコン膜を用い、基本的には以下第一の従来技術と同様な製造方法にてTFTを作成する。結局いずれの従来技術に於いても第2図に示すレーザー照射装置を用い、真空中乃至は大気中又は不活性ガス雰囲気下にてシリコン膜にレーザー照射を施して結晶性膜を得て居るので有る。

しかしながら上述の従来技術には以下に記す課題が認められる。

- 課題1) 大気中での照射は結晶性膜中に酸素や窒素等或いは塵等の不純物を取り込む。取り分け結晶性膜が半導体や金属等の場合、酸素と塵の混入は薄膜物性の著しい低下を導く。
- 課題2) 不活性気体雰囲気下での結晶化で最も頻繁に使用される気体は窒素で有る。然るに窒素はシリコン等の半導体やタンタル等の金属との反応性に富み、それ故純度の高い結晶性半導体膜や結晶性金属膜が得られない。
  - 課題3) 真空中での照射は密閉度の高いレーザー照射室を設け、更にターボ

分子ポンプなどの大規模な真空排気装置をレーザー照射装置に付加する必要が有る。これは結晶性膜を用いた薄膜電子機器の価格上昇を招くと共に、生産性を低下させる。

課題 4) 溶融結晶化では溶融状態に有るレーザー光被照射体から被照射体の構成元素が必ず飛散又は蒸発する。この現象は取り分け真空中でのレーザー照射の際に顕著と成る。真空中での溶融は蒸着膜の形成と同等だからで有る。その結果として、レーザー照射装置のレーザー入射窓には被照射体皮膜が形成されて仕舞う。第1図ではこの様子を飛散した分子108と称して描写して有る。被照射体103の蒸発とそのレーザー入射窓への皮膜形成はレーザー照射毎に被照射体が受けるレーザーエネルギーの減衰を意味する。即ち従来技術では良好な特性を有する結晶化膜は得られず、又その膜品質も大きく変動して居た。

課題 5) レーザー照射等の高エネルギー体を被照射体に供給して溶融結晶化を進める場合、概して供給エネルギーが高い程得られる結晶化膜の品質も高く成る。然るに真空中での照射では課題 4)が供給エネルギーの上昇に伴って激化する。この為真空中での照射は実質的にエネルギーを高め得ず、故に結晶性膜の品質も向上し得ない。

課題 6 ) 真空中や不活性雰囲気下に於けるレーザー照射では照射に依る溶融結晶化が終了する時(レーザー光被照射体が溶液状態から結晶固体状態に変化する時)、表面は表面エネルギーを最小とする様に再構成され、その上で尚表面には化学的に活性な多くの不対結合対が残る。この不対結合対を有する再構成表面は結晶内部とは全く異なった構造と成り、故にエネルギーバンドダイヤグラムも結晶内部のそれとは大きく異なって仕舞う。半導体薄膜にしろ金属薄膜にしろ、多くの電子機器ではその表面を利用する。例えば半導体薄膜を用いた電界効果トランジスタ(FET)では半導体表面に反転層を形成し、その内部での電子やホールの輸送過程を制御する。又金属配線では電流は矢張り金属薄膜の表面を流れる。或いは薄膜の光学特性や化学的性質を利用する装置(例えば鏡や金属触媒)でもその特性を定めるのは表面で有る。この重要な表面が不対結合対を有する再構成に依り内部と大きく異なって仕舞うと、その表面物性も大きく変化する(通常は悪化する)。例えば半導体薄膜を用いたFETでは反転層内の移動度は半導体内部の移動度の数十%から数%へと表面状態に応じて劣化する。同様な事情は

金属薄膜に対しても見られる(例えば金属薄膜の電気伝導度の変化)。良好な結晶性膜を得るには斯様に表面制御が重要な役割を演じるので有る。然るに従来の結晶化方法ではこの制御が充分に成されず、為に優良な結晶性膜は得られなかった。更に再構成表面の状態は各溶融結晶化毎に異なる事実に応じて、結晶性膜の膜特性も激しく変動して居た。

そこで本発明は上述の諸課題の解決を目指し、その目的とする所はレーザー照射装置に代表される高エネルギー体供給装置とそれを用いて優良な結晶性膜を比較的低温で形成する方法、及び斯様にして得られた結晶性膜を利用した薄膜電子機器の製造方法を提供する事に有る。

#### 発明の開示

#### 本発明の概略

# (1-1. 溶融結晶化時の雰囲気制御)

本発明は様々な基板上にシリコン等の半導体やタンタル等の金属の薄膜を第一工程で堆積し、続く第二工程にてこれら薄膜の少なくとも表面層を部分的に溶融させた後、冷却固化過程を経て結晶化させる事(以下本願ではこれを溶融結晶化と略称する)で各種結晶性膜を形成する。本発明が適応可能と思われる基板に関しては(2-1)章で詳述し、薄膜に関しては(2-2)章で論ずる。結晶性膜とはその膜が単結晶状態、又は多結晶状態や、結晶質と非晶質の混在した混晶質状態に有る事を意味して居る。溶融結晶化は薄膜にレーザー光等の高エネルギー体を供給する事で達成される。高エネルギー体の形態としては光やX線、ガンマ線に代表される電磁波の他に、陽子線や電子線、アルファ線等の荷電粒子流、中性子線や中性中間子線に代表される中性素粒子線等が可能で有る。素粒子線は強い相互作用や弱い相互作用を通じて簡単に高いエネルギーを薄膜に供給出来る利点が有る。又電磁波(フォトン)を含む中性素粒子流で有れば、薄膜の電気伝導度が低い場合でも薄膜に不要な電荷を与える事無く、それ故高エネルギー体供給中に薄膜が電気的に損傷を受ける事も無い。これは取り分け薄膜が真性又は真性に近い半導体膜で有る場合に重要と成って来る。これら薄膜では電気伝導度が低

いからで有る。荷電粒子流は原子のプラズマ化等で容易に生成出来、しかも荷電粒子流の方向制御が窮めて簡単との利点を有して居る。生成や方向制御等の取扱いの容易さ、或いは生体に対する安全性等を考慮して最適な高エネルギー体は波長が10nm程度から10μm程度の電磁波、即ち所謂光で有る。光はレーザー光と非レーザー光とに分類し得、そのどちらも高エネルギー体として使用出来る。

第二工程で進める溶融結晶化は水素分子( $H_2$ )と不活性気体との混合気体、或いは沸化水素( $H_F$ )や塩酸( $H_C_1$ )等の水素のハロゲン化物と不活性気体との混合気体、又は硝酸( $H_N_{O_3}$ )や硫酸( $H_2_{S_1}O_4$ )等の酸と不活性気体との混合気体、更にはシラン( $S_1_{H_4}$ 、 $S_1_2_{H_6}$ )に代表される半導体等の薄膜構成元素を水素化物として含有する気体と不活性気体との混合気体等、水素を含有した雰囲気下にて進められる。不活性気体は窒素分子( $N_2$ )の他、ヘリウム( $H_e$ )やネオン( $N_e$ )、アルゴン( $A_r$ )、クリプトン( $K_r$ ),キセノン( $X_e$ )等の希ガス単体、或いはこれら各種不活性気体の混合気体、更には溶融結晶化が進められる薄膜に対して化学的に不活性な総ての気体や、これら気体と前述の各種不活性気体との混合気体が適応され得る。

不活性気体と水素を含有する雰囲気にて薄膜の溶融結晶化を進めると、大気中での結晶化に比べて酸素や大気中に浮遊する塵等の不純物の薄膜中への混入を著しく低減出来、結晶化膜の純度が上がるとの利点を有して居る。半導体にしろ金属にしろ膜中の不純物が少ない程、移動度等の膜物性が上昇するのは良く知られた事で有る。又半導体では不純物を意図的に1×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>程度以下の微少量添加して、その物性を制御する。この視点からも高純度の半導体膜を得るのは重要で有る。大気から薄膜への不純物混入は固体状態での結晶化(固相成長:SPC)に比べて溶融結晶化ではより深刻と成る。処理温度が固相成長よりも著しく高い液体状態の方が不純物の拡散や薄膜構成物質との化学反応が速いからで有る。それ故溶融結晶化時の雰囲気制御は固相成長時のそれよりも一段と重要な意義を有して居る。

溶融結晶化が進められる雰囲気が水素を含有して居るとの事柄は次の点で重要で有る。薄膜に高エネルギー体が供給され一度溶融した後に結晶体として固化して来る時、薄膜の内部では隣接する原子が秩序正しく結合して規則的な結晶構造を形作って来る。これに対して表面では上半分に結合すべき原子が存在しない。

従って溶融結晶化を真空中や不活性気体中で行えば、薄膜表面は表面エネルギーを最小とする様に互いの不対結合対を結合させ合い、その結果として表面は再構成される事となる。再構成表面の構造は一般に結晶の内部構造とは大きく異なり、そのバンド構造にも変化をもたらされる。而も再構成表面には大きな応力が存在して居る。この応力は下層に位置する結晶の数周期分まで格子の歪として影響を及ぼす。バンド構造の変化は電子や正孔の濃度を変化させ、格子の歪は電子や正孔の移動度を低下させる。又必ず表面原子同士の結合から漏れる不対結合対が現れる。これらは化学的に活性で有り、薄膜の結晶化が終了して大気中に薄膜を取り出した際に空気中の水や酸素と反応したり、或いは塵を吸着させて仕舞う。加えて不対結合対の存在それ自体が界面順位を生成し、更には電子や正孔の散乱中心と成り、これらの移動度を低下させる。斯様に再構成表面は薄膜物性に種々の悪影響をもたらす。

本願発明の結晶性膜形成方法では薄膜の溶融結晶化を水素を含有する雰囲気下にて進める。その為冷却固化過程で表面に現れた原子の不対結合対は雰囲気中に含まれる各種水素原子に依り終端される(以下水素終端化と略称する)。斯くして表面の再構成化は避けられ、同時に不対結合対の総数も目立って減少する訳で有る。換言すれば本願発明に則って得られた結晶性膜は純度が高く、表面構造が結晶内部構造に窮めて近いので有る。こうした事から金属表面は金属その物が有する固有物性を質朴に反映し、半導体表面は半導体物性を矢張り素直に表すに至る。例えば多結晶半導体薄膜を用いたFET(所謂TFT)を本願発明に則って作成すれば、再構成表面に起因する移動度の低下が僅かで有る為、実効移動度が従来技術で作成されたTFTの実効移動度よりも遥かに大きく成り、その値も基板間やロット間を通じて安定するので有る。

溶融結晶化を水素分子と不活性気体との混合気体雰囲気下で行えば金属や半導体と云った結晶化膜に不純物は導入されず、水素終端化された高純度の結晶化膜が得られる。シリコンに代表される半導体膜の溶融結晶化を水素のハロゲン化物と不活性気体との混合気体雰囲気下にて行えば、ハロゲン化物と半導体膜の反応が比較的生じ易い事実に基付いて、結晶化半導体膜の水素終端化が確実に行われる。同様に酸と不活性気体との混合気体でも水素終端化が比較的容易に成される。これは特に金属薄膜に対して効果か認められる。薄膜構成元素を水素化物として

含有する気体と不活性気体との混合気体雰囲気下にて溶融結晶化を進めるのが理想で有る。水素終端化も確実に行われるし、高純度も保証されるからで有る。取り分け薄膜がシリコンの場合に最も優れた水素化物はシランで有る。シランは反応が速い為、表面に出た不対結合対と確実に反応する。反応の結果、シランがシリコン薄膜に捕獲されてもシリコン原子層が一層増える丈で、純度の低下も生じなければ格子の歪も生じないからで有る。

溶融結晶化時に水素に依る終端化を確実に行うには雰囲気中の水素分圧や水素化物の分圧は10mTorr程度以上有れば充分で有る。これは以下の理由に基付く。今気体の分子一個の質量をm(kg)、分圧をP(Pa)、温度をT(K)、濃度を $C(m^{-3})$ 、平均速度を $v(m\cdot s^{-1})$ とすると、その気体の流速密度 $F(m^{-2}\cdot s^{-1})$ は

$$F = \frac{1}{6} \text{ cv} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{3kTm}}$$
 ... (1)

で有る。ここでkはボルツマン定数で有る。結晶化時の溶融時間を $\tau$ (s)とし、薄膜表面での不対結合対密度を $Nss(m^{-2})$ で表すと、溶融時間内に薄膜表面に衝突する気体数(流速密度×溶融時間)が不対結合対密度よりも大きい事が全不対結合対を終端化する為の必要条件で有る。即ち、

で有る。(1)式と(2)式より圧力に対して

$$P > \frac{2\sqrt{3kTm}}{\tau} N_{ss} \qquad \cdots (3) \qquad [\exists 3]$$

が導かれる。水素分子や水素化物の分圧がこの(3)式を満たす事で、溶融結晶化後に高品質表面が得られるので有る。溶融結晶化の可能な最短時間は凡10n  $s(\tau=1\times10^{-8}s)$  で有り、不対結合対の常識的に考えられる最大密度は $1\times10^{12}$   $cm^{-2}$  (N  $ss=1\times10^{16}$   $m^{-2}$ )程度で有る。従ってこれらの値を用いて計算される圧力よりも水素分子や水素化物の分圧が高ければ、総ての薄膜に対する総ての溶融結晶化で(3)式が満たされる事に成る。各水素化物に対して計算された最低分圧は以下の通りで有る。

水素分子(H2)PH2>1 mTorr沸化水素酸(HF)PHF>3 mTorr塩酸(HC1)PHC1>4 mTorrシラン(SiH4)PSiH4>4 mTorr硝酸(HNO3)PHNO3>6 mTorr硫酸(H2SO4)PH2SO4>7 mTorr

(3) 式が示す通り水素化物の最低必要分圧はその分子量に応じて高く成る。しかしながら上記の結果より10mTorr程度よりも高ければ大抵の物質はこの条件を満たす事が分かる。水素の爆発下限界濃度は凡4%で有り、これに対応する水素分圧は約30Torrと成る。従って安全面から見た時水素分圧の最大値は30Torr程度と言えよう。シランの爆発下限界濃度は凡1%で、これに対応するシラン分圧は7.6Torrで有る。その他の水素化物も安全面から1%程度以下の濃度、或いは7.6Torr程度以下の分圧で使用するのが好ましい。安全面に対する余裕を取れば、最大分圧は5Torr程度と言えよう。結局総ての水素化物(水素分子を含む)に対して、溶融結晶化時の水素化物分圧を10mTorr以上で5Torr以下とすれば安全に本願発明を達成出来るので有る。

ここ迄第二工程に於ける水素化物の分圧を論じて来たが、総圧力は大気圧若くは大気圧以上が好ましい。無論上述の分圧条件を満たす低圧下(真空中)で溶融結晶化を行っても上述の効果は得られる。しかしながら真空系の装置とすると、装置価格も嵩み工程も複雑と化す。大気圧で行えば装置も処理工程も簡単と成り、生産性も著しく向上する。更に溶融結晶化時の薄膜構成元素の蒸発や飛散、及び蒸発や飛散した元素の装置内付着を、大気圧若くはそれ以上の圧力として第二工程を行う事で、真空下の処理に比べて著しく低減出来るので有る(以下これを飛

散抑制効果と称する)。これは雰囲気を成す気体が溶融面を押さえる事で、蒸発や飛散を圧力に比例して抑制するからで有る。この効果の大小は総圧力の高低丈で定まるから、原理的には不活性気体を用いずとも上述した水素分子や水素化物のみを用いてその圧力を大気圧とすれば、矢張り大気圧で水素化物と不活性気体との混合気体を用いた場合と同じ飛散抑制効果が得られる。しかしながらこれら水素化物を大気圧で取り扱うのは窮めて危険で有る。この理由(安全性の補償)に依り水素や水素化物と不活性気体との混合気体が望ましいので有る。不活性気体としての窒素は最も汎用され、安価との利点を持って居る。金属や半導体は高エネルギーを供給され、高温の液相状態になると窒素とも反応する。これに対して希ガスはどんな薄膜材料がどんなに高温になっても決して反応しないとの利点を有して居る。薄膜構成材料はシリコンとかアルミニウムと云う様に原子量が比較的大きい。従って飛散抑制効果は希ガスの内でもアルゴンやクリプトン、キセノンと云った重い元素の方が大きく作用する。クリプトンやキセノンは存在量が少なく高価で有る。安価で実用的、且つ飛散抑制効果の大きい不活性気体はそれ故アルゴンで有る。

### (1-2. 高エネルギー体供給装置の形状とそれに依る溶融結晶化)

第一工程で基板上に形成された半導体薄膜や金属薄膜等の対象物質に、高エネルギー体を供給して少なくとも表面層を溶融結晶化させる第二工程を安定的に進め、且つ高品質の結晶体を得るにはそれに適した高エネルギー体供給装置が必要と成る。本章では高エネルギー体として光 (レーザー光)を例に取り、これを第2図を用いて、高エネルギー体供給装置の形状を説明する。併せて高エネルギー体が供給される対象物質として第一工程で基板上に形成された薄膜を取り上げ、これに第二工程を施して結晶性膜を形成する方法をも論ずる。

本願発明の高エネルギー体供給装置(第2図)はレーザー光等の高エネルギー体207を生成する生成源(レーザー発信源)202と生成された高エネルギー体を対象物質(薄膜が形成された基板)に供給する供給室201とから少なくとも構成されて居る。供給室は対象物質203をその室内に設置する機能(設置台)205を有する。例えば薄膜が形成された基板は供給室内の設置台上に設置される。設置台は対象物質の所望の位置に高エネルギー体207を供給出来る様に可

動機能を具備する。供給室の壁面209の一部には高エネルギー体を供給室内に 導入する導入窓206が設けられ、導入窓は高エネルギー体の吸収が少ない物質 で且つ気体分子が殆ど通過しない物質から成る。換言すると導入窓は高エネルギ 一体に対しては透明で、気体分子に対しては非透明で有る。一例として高エネル ギー体が光で有る時、導入窓は石英等の透明ガラスから成る。

本発明では導入窓は対象物質 (例えばシリコン薄膜) に高エネルギー体が供給 された際に、対象物質の構成物質(シリコン薄膜の例ではシリコン原子)が殆ど 付着せぬ位置に設けられて居る。例えば第2図に示す高エネルギー体供給装置で は供給室の壁面の一部が対象物質から離れる方向に突出し、その突出部210の 先端に導入窓が設けられて居る。この結果、導入窓と対象物質との距離L1は壁 面209と対象物質との最近接距離L2よりも大きく成って居る。薄膜等の対象 物質には導入窓と薄膜との距離が壁面と薄膜との最近接距離よりも大きい状態、 即ち導入窓は薄膜に高エネルギー体が供給されても薄膜の構成物質が殆ど付着せ ぬ位置に設けられて居る状態にて、高エネルギー体207が供給されるので有る。 第2図では高エネルギー体供給(レーザー照射)の結果、対象物質から蒸発や飛 散した元素の飛散範囲を飛散した構成物質として描画して有る。本願発明では対 象物質の飛散範囲に比べて導入窓と対象物質とが充分離れて居る為、高エネルギ 一体供給に依る溶融結晶化を繰り返し行おうとも導入窓に対象物質の構成物は殆 ど付着しない。先にも記した様に導入窓は高エネルギー体に対して透明でなけれ ばならない。これに対して対象物質は高エネルギー体に対して非透明で有るが故、 高エネルギー体が熱に変換される。導入窓に対象物質が付着すると導入窓は当然 非透明に成るから、その果たすべき機能が果たされなくなる。本発明は斯様な不 条理を排撃し、以て安定性と量産性に優れた高エネルギー体供給装置を実現して 居るので有る。

半導体薄膜にレーザー光を照射して結晶化膜を得る際には飛散範囲の制御が殊の外重要と成る。一般に半導体薄膜では供給エネルギーが高い程、良質な結晶化膜が得られる傾向に有る。所が供給エネルギーが或上限値を越えて仕舞うと半導体元素は爆発的に飛散し、エネルギー供給終了後に半導体薄膜が無くなったり、或いは著しく薄く成ったりする。これは半導体膜が共有結合性結晶で硬い事と熱伝導率が金属に比べて小さい事に起因して居ると思われる。更に半導体薄膜が第

一工程で気相堆積法(CVD法)に依り堆積されるので、基板或いは基板上に形成された下地保護膜と半導体膜との密着性が弱い事も一因として考えられる。いずれにしてもこの上限値が存在する為、結晶化はレーザー光のエネルギーをこの上限値を越えず、且つ出来る限り高い値に設定して行われる。所がレーザー光のエネルギーには必ず変動が有り、又爆発的飛散の発生が統計的な過程で有るから良質な結晶性半導体膜を得ようとすると、必然的に飛散現象を無視し得なくなる。斯くした事情から飛散範囲を制御した本願の高エネルギー体供給装置と結晶化膜の形成方法は、良質な結晶性半導体膜を基板上又は下地保護膜上に高い生産性を以て安定的に形成するのに、特に適して居ると結論付けられよう。

高エネルギー体供給装置はそれ自身を小型化する為と供給室内の雰囲気置換を容易とする為に、供給室内の不要な空間は出来る限り省かれるべきで有る。対象物質の出し入れや設置台動作の振動を考慮すると、壁面と対象物質との最近接距離は2mm程度から40mm程度と成る。一方対象物質の飛散範囲は供給室内の圧力に応じて変化する。例えば10-5Torr程度の真空中で有れば飛散範囲は10cm程度以上に及ぶが、大気圧で有れば10mm程度以下と成る。従って前章で述べた様に大気圧以上の圧力で溶融結晶化を進めるので有れば導入窓と対象物質との距離は20mm程度以上も有れば充分で有る。10mTorr程度以下の圧力で高エネルギー体を供給するので有ればこの距離は短くとも50mm程度が望まれる。理想的には100mm程度以上で有る。こうした事から供給室の様々な圧力に対応するには、50mm程度以上の距離が望まれる。この距離に特別な上限は認められないが、敢えて設定するならば1000mm程度で有る。余り長く成ると供給室の体積が増え、雰囲気置換に時間を要する様に成るし、又装置自体も大きく成って仕舞うからで有る。

# (1-3. 高エネルギー体供給装置内の気流とそれに依る溶融結晶化)

前章では高エネルギー体供給装置が取るべき最適な形状に関して述べて来た。 引き続き本章では高エネルギー体供給装置の供給室内に於ける気流に関して第3 図を用いて説明する。

第3図(A)は前章で説明した高エネルギー体供給装置の供給室の構造を気体流の立場から説明して居り、第3図(B)は少なくとも高エネルギー体を対象物

質(基板上に形成された薄膜等)に供給して、対象物質の結晶化を進めて居る最 中の気体流を示して居る。本願発明の高エネルギー体供給装置は供給室301内 に所望の圧力分布を発生させる圧力調整手段、或いは供給室内に所望の気体流を 発生させる気体流調整手段を備えて居る。圧力調整手段や気体流調整手段は具体 的には排気孔311と気体流入孔312とを少なくともその構成要件として成す。 排気孔は供給室内の排気を取り、供給室の壁面309の一部に設けられて居る。 複数 (第3図(A)では6箇所)の気体流入孔は供給室内に(1-1)章で詳述 した各種気体を流入させる。各気体流入孔から流れ入る気体量と排気孔に於ける 排気速度を適宜調整する事で圧力調整手段や気体流調整手段は供給室内に於ける 総圧力や流れを制御する。これにのみならず、圧力調整手段や気体流調整手段は 導入窓306の近傍の圧力を対象物質近傍の圧力よりも高し得るし、更には対象 物質303近傍の圧力を排気孔近傍の圧力よりも高くもし得る。斯くして第二エ 程では設置台305上に設置された薄膜等の対象物質は導入窓近傍の圧力が対象 物質近傍の圧力よりも高い状態、或いは導入窓近傍の圧力が対象物質(薄膜)近 傍の圧力よりも高く且つ対象物質(薄膜)近傍の圧力が排気孔近傍の圧力よりも 高い状態で高エネルギー体307が供給される事に成る。

次にこの時の気体の流れを第3図(B)を用いて説明する。まず高エネルギー体が導入窓306より供給室301に導入された後に対象物質303を照射すべく辿る経路を照射通路315として供給室内に想定する。照射通路を辿って対象物質に到達した高エネルギー体はその一部を対象物質に進入させ、別の一部は対象物質から散乱反射する。この散乱反射された高エネルギー体を本願では反射エネルギー体313と称する。次に反射エネルギー体が供給室内で辿る経路を反射通路314として想定する。前述の如く供給室内には圧力調整手段や気体流調整手段に依って調整された圧力分布や気体流320が存在する。本願発明の高エネルギー体供給装置の供給室内ではこの気体流は導入窓から照射通路と略同方向に向かう事を可能として居る。これは導入窓近傍317の圧力が対象物質近傍318の圧力よりも高く、対象物質近傍の圧力が排気孔近傍319の圧力よりも高くし得るが故で有る。結局薄膜等の対象物質は気体流が導入窓から照射通路と略同方向に対象物質に向かい、更に対象物質から反射通路と略同方向に向かう状態

にて高エネルギー体を供給され、溶融結晶化が進められる事に成る。

前章で述べた様に金属や半導体の溶融結晶化では溶融時に金属や半導体の構成元素が必ず蒸発する。又供給エネルギーが高ければ微粉末と成って飛散する。本願発明の高エネルギー供給装置では導入窓側から対象物質側への気流が存在して居る為に、蒸発元素や飛散微粉末が導入窓に到達する確率が著しく低下する。加えて対象物質から排気孔に向かう気流も存在し、これが反射通路と略同方向で有る為、蒸発元素や飛散微粉末はこの気流に乗って排気される。この事実は単に供給室内への付着と汚染を防ぐ丈ではなく、蒸発元素や飛散微粉末の対象物質への再付着をも大きく制限する。これは取り分け基板上に形成された薄膜を結晶化させ、その薄膜を用いてTFTや超集積回路(LSI)を製造する時に重要な意義を有して来る。再付着した微粉末が微細加工の精度を落としたり、電気的短絡の原因に成ったりするからで有る。又微粉末は化学的に活性で供給室壁等との反応性に富み、こうした化学反応を行った後に薄膜等の対象物質に再付着する事も有り得るので、薄膜の純度も自ずから低下して仕舞う。こうした弊害を本願発明の高エネルギー体供給装置と結晶性膜形成方法では完璧に取り除き、良質な結晶化物を安定的に製造し得るので有る。

#### (1-4. 反射エネルギー体の利用)

本章では(1-2)章で詳述した発明を更に進歩させた高エネルギー体供給装置とそれを用いた結晶性膜の形成方法を説明する。

第4図は本発明の高エネルギー体供給装置の供給室401の構造を示している。 (1-2)章と同様に高エネルギー体供給装置は少なくとも高エネルギー体 (レーザー光等の光)407を生成する生成源 (第4図では省略して有る)と高エネルギー体を対象物質403(金属薄膜や半導体薄膜)に供給する供給室とを有する。供給室は対象物質をその室内に設置する機能として設置手段405をその内部に有し、第一工程で薄膜が形成された基板等の対象物質は設置手段に設置される。供給室の壁面409の一部には高エネルギー体を供給室内に導入する導入窓が設けられ、導入窓406と対象物質との位置関係は (1-2)章の記述を満たして居る。又供給室には排気孔411と気体流入孔412とを含む圧力調整手段や気体流調整手段が設けられ、これらにより供給室内には (1-3)章で詳述さ

れた圧力分布や気体流が存在して居る。云うまでもなく供給室内雰囲気は(1-1)章の記述に従う。又高エネルギー体が導入窓より供給室に導入された後に対象物質を照射する迄に辿る経路は照射通路と想定される。

本願発明の高エネルギー体供給装置では薄膜等の対象物質の法線416方向と照射通路415方向が異る様に導入窓或いは設置手段が配置されて居る。従って薄膜を結晶化する場合には、薄膜の法線方向と照射通路方向が異なって居る状態で薄膜に高エネルギー体が供給される事に成る。更に本願発明の高エネルギー体供給装置では薄膜等の対象物質の法線方向に排気孔が設置されて居る。斯様な構成を取る事に依り小さな供給室で導入窓と対象物質との距離を大きく取れ、(1-2)章にて記載した構成と効果が容易に得られる。又対象物質と供給室壁面との最近接距離に当たる場所に排気孔が設けられて居る為、蒸発元素や飛散微粉末は効果的に排出される。加えて蒸発元素や飛散微粉末は放線方向に飛び出す割合が特に高い為、この点からも排出効率は向上し、(1-3)章の効果がより確実に達成される。

本願発明の高エネルギー体供給装置は上述の構成の他に、反射エネルギー体 4 13が再度対象物質を照射すべく、反射エネルギー体の進路変更手段を有して居 る。進路変更手段418は更に反射エネルギー体を薄膜等の対象物質の所望の位 置を照射出来る様に位置調整手段417を有して居る。第一工程で基板上に形成 された薄膜は供給室内に設置された後、高エネルギー体に依り薄膜の第一位置が 照射される。高エネルギー体の一部はその侭薄膜に進入するが、別の一部は薄膜 から反射した後に反射エネルギー体を成す。反射エネルギー体は進路変更手段に てその進路を変更し、再度薄膜の第二位置を照射して溶融結晶化が進められる。 高エネルギー体が光の様に大きな速度を有すれば、通常は高エネルギー体が最初 に薄膜の第一位置を照射して居る期間内に、この高エネルギー体に対応する反射・ エネルギー体が第二位置を照射し始める。第一位置と第二位置は異なって居ても 良いが、略等しい方が好ましい。後述する様にエネルギー使用効率が向上したり、 溶融時間を長く出来るからで有る。第一位置と第二位置の調整は位置調整手段で 成される。高エネルギー体が光で有れば進路変更手段は鏡やレンズ、プリズム等 の光学機器から成り、荷電粒子ならば電磁場生成装置から成る。位置調整機能は 光学機器の位置関係(例えば鏡の角度)を変えたり、電磁場を微調整する機能で

有る。

高エネルギー体に光を用いた最も簡単な装置の一例を第5図に示す。参照番号 506は導入窓、511は排気孔、512は気体流入孔、516は法線を示す。 この場合進路変更手段518は鏡で有り、進路変更手段は凹面鏡等の集光手段を 有して居るのが好ましい。一般に反射光は散乱成分を含んで居るが、集光手段が 散乱光を集光して効率的に再照射するからで有る。入射光は薄膜等の対象物質 5 03を照射した後、一部は反射光と成る。この反射光は凹面鏡に依って集光反射 された後、対象物質を再度照射する。こうする事で高エネルギー体507の利用 効率を著しく高める事が出来る。例えば紫外光や可視光の半導体薄膜での反射率 は70%程度以上にも及ぶし、金属薄膜に至っては90%程度以上にも成る。従 って従来のエネルギー使用効率は10%から30%程度で有った。これに対して 本願発明では反射エネルギー体513を効率的に再利用して居るのでエネルギー 使用効率を20%程度から50%程度へと略倍増出来るので有る。この様子は最 初に対象物質に入射する高エネルギー体の照射位置(第一位置)と反射エネルギ 一体の照射位置(第二位置)が略同じで有る場合に特に効果が出る。第6図はレ ーザー光がパルス発信して居る場合を例に取り、この効果を説明して居る。横軸 は対象物質の非照射点での時間を示し、t=0の瞬間に照射が始まる。縦軸は高 エネルギー体が実際に対象物質内に進入して溶融結晶化に寄与するエネルギー強 度(任意単位)で有る。照射が始まると高エネルギー体のエネルギー強度が上昇 し、t=t」に於いて極大値を迎える。反射エネルギー体は対象物質と進路変更 手段との距離と速度に応じて僅かな時間の遅れを伴って対象物質を照射する。反 射エネルギー体からのエネルギー密度が極大値を取る時刻をt₂とすると、時間 の遅れはt2-t1で有る。斯くして入射高エネルギー体のエネルギー密度と反射 エネルギー体のエネルギー密度は重ね合わせらる。これが本願で実際に溶融結晶・ 化に寄与するエネルギー密度で有り、第6図の例では合成光として描いて有る。 この様に本願発明に依るとエネルギー使用効率を従来よりも略倍増し得るので有 る。

本願の更に優れた高エネルギー体供給装置では先の進路変更手段が時刻調整機能を有して居る。これは反射エネルギー体が対象物質を再照射する時刻(第6図ではt2-t1)を遅延させので有る。(以下本願ではこの時間の遅れを遅延時間

と称する。)時刻調整手段419は例えば高エネルギー体を反射し得る複数の反射手段から構成する事が出来き、簡単な例は第4図に描かれて居る。高エネルギー体が光で有れば反射手段は鏡の組み合わせで構成する事が出来る。時刻調整手段は反射エネルギー体が辿る経路長を変更する手段や反射エネルギー体の速度を変更する手段で有る。前者は高エネルギー体が光で有る時に便利で有り、後者は荷電粒で有る時に便利で有る。光の経路長変更は鏡の組み合わせで可能で有るし、荷電粒の速度変更は電場の調整で可能だからで有る。遅延時間を適当に調整する事で、対象物質に照射されてる高エネルギー体の時間を長くし得る。これを第7図を用いて説明する。第7図の縦軸と横軸は第6図のそれと同様で有る。第7図では遅延時間(t<sub>1</sub>-t<sub>2</sub>)が高エネルギー体の発信時間幅(半値幅、第7図では入射光の半値幅をtaで示して有る)と同程度とされて居る。その結果合成光の半値幅は略倍増して居る(第7図ではtbにて示されて居る)。

高エネルギー体の時間半値幅の増加は対象物質へのエネルギー供給が穏やかに 行われる事を意味し、前述の爆発的飛散の発生確率を際だって低減し得る。例え ば対象物質がプラズマ化学気相堆積法(PECVD法)にて形成された水素化非 晶質シリコン膜 (a-Si:H)で、これに高エネルギー体としてのキセノン・ 塩素 (XeC1) のエキシマレーザー (XeC1レーザーと略称、波長は308 nm) を照射して結晶化を試みる。一般にこの薄膜は水素含有量が多く、膜の密 度も低い為に溶融結晶化は窮めて困難で有る。実際に時間半値幅が50ns程度 のXeClレーザーでは照射エネルギー密度が100mJ・cm<sup>-2</sup>程度以下では 非晶質膜は全く結晶化せず、逆にこれ以上で有ると爆発的飛散が生じ、結局全エ ネルギー領域で薄膜の結晶化は起こらない。これに対して時間半値幅が100m s程度のXeClレーザーでは照射エネルギー密度が100mJ・cm<sup>-2</sup>程度以 下では矢張り非晶質薄膜は結晶化しないものの、100mJ・cm-2程度から1 50mJ·cm<sup>-2</sup>程度の間のエネルギー密度では綺麗に溶融結晶化が進む。15 0 m J · c m<sup>-2</sup>程度以上では先と同様爆発的飛散が生じて仕舞うが、時間半値幅 を更に長くすれば溶融結晶化が可能なエネルギー密度範囲はそれに応じて広がっ て行く。高エネルギー体が同じ125mJ・cm<sup>-2</sup>と云うエネルギー密度で有っ ても、時間半値幅の短い物(50ns)と長い物(100ns)とでは対象物質 に及ぼす効果は丸で異なって居るので有る。この相違は単位時間当たりのエネル

WO 97/28559

ギー移行量の相違に基付く。時間半値幅が長ければ単位時間当たり高エネルギー体から対象物質に移行するエネルギー量が少なく成るから、爆発的飛散が抑制されるので有る。これは火薬の燃焼と爆発との違いと同じで有る。爆発とは単位時間当たりのエネルギー移行量が大きい時に生ずる現象なので有る。斯様な理由に則り、PECVD法やスパッター法と云った比較的低温(基板温度が400℃程度以下)で形成された非晶質半導体膜の、高エネルギー体供給に依る溶融結晶化では高エネルギー体の時間半値幅が100ns程度以上で有る事が望まれる。本願発明では前述の如く時間半値幅を簡単に増加出来、斯くして従来溶融結晶化が困難と考えられて来た薄膜の結晶化をも可能にせしめたので有る。

#### (1-5. 薄膜電子機器の製造方法)

前章迄詳述して来た高エネルギー体供給装置とそれを用いて形成された結晶性 膜はTFTやLSIなどの半導体装置,或いは金属-絶縁体-金属素子(MIM 素子)、太陽電池やプリント基板等各種薄膜電子機器に応用出来、これらの性能 を飛躍的に向上せしめる。本章では最も適応可能性が高いTFTを例に取り、優 れた薄膜電子機器の製造方法を説明する。

第8図(a)~(d)はMIS型電界効果トランジスタを成す薄膜半導体装置 (所謂TFT)の製造工程を断面で示した大概図で有る。この図を用いて本願発 明に係わるTFTの製造方法の概略を述べる。

本発明では基板の一例として汎用無アルカリガラスを用いる。まず基板801上に常圧化学気相堆積法(APCVD法)やPECVD法或いはスパッター法などで絶縁性物質で有る下地保護膜802を形成する。次に後に薄膜半導体装置の能動層と化す真性シリコン膜等の半導体膜を堆積する(半導体膜に関する第一工程)。半導体膜はPECVD法やAPCVD法、LPCVD法等の化学気相堆積法(CVD法)、或いはスパッター法や蒸着法等の物理気相堆積法(PVD法)に依って形成される。こうして得られた半導体膜にはレーザー光等に代表される高エネルギー体が供給され、溶融結晶化が進められる(半導体膜に関する第二工程)。最初に堆積した薄膜が非晶質で有ったり、非晶質と微結晶が混在する混晶質で有れば、この工程は結晶化と通常呼ばれて居る。一方、最初に堆積した薄膜が多結晶質で有れば、この工程は再結晶化と呼ばれて居る。本願明細書では両者

WO 97/28559 PCT/JP97/00213

19

共単に結晶化と称され、その区別を行わない。高エネルギー体供給に依り薄膜の少なくとも表面が溶融結晶化するので有れば、両者共本願の溶融結晶化に対応する。溶融結晶化は大型基板上に高い生産性を以て高品質な結晶性薄膜を形成するとの視点に則ると窮めて優れた手法で有る。高エネルギー対供給に依る溶融結晶化法では一般にエネルギー供給時間(レーザー光ならばその照射時間)が10 n s程度から500 n s程度と非常な短時間で有り、且つエネルギー供給領域(レーザー照射領域)も基板全体に対して局所的で有る為、薄膜の結晶化に際して基板全体が同時に高温に熱せられる事は無く、故に基板の熱に依る変形や割れ等も生じないからで有る。前章迄詳述した結晶性膜の形成方法に従って結晶性半導体膜(多結晶シリコン膜)を形成した後、この結晶性半導体膜を島状に加工して、後にトランジスタの能動層となる能動層半導体膜803を作成する。(第8図(a))

能動層半導体膜形成後、CVD法やPVD法などでゲート絶縁膜804を形成する。(第8図(b))

引き続いてゲート電極805となる金属薄膜をPVD法或いはCVD法などで堆積する。通常はゲート電極とゲート配線は同一材料にて同一工程で作られる為、この材質は電気抵抗が低く、且つ以降の薄膜電子機器製造工程中に被る最高温度(ここでは350℃程度)や化学薬品等に耐え得る物質でなくては成らない。ここでは斯様な性質を備えたタンタル(Ta)薄膜をスパッター法にて形成する(金属に対する第一工程)。通常スパッター法で形成されたタンタル薄膜は $\beta$ 構造を成し、その比抵抗は200 $\mu$ Qcm程度と高い。又内部応力も強く配線として用いた時に断線し易い。そこで本願発明ではこのタンタル薄膜にレーザー光としての高エネルギー体を供給して(金属に対する第二工程)、薄膜品質を改善する。前章迄詳述して来た方法にてタンタル金属薄膜の溶融結晶化を進めると、結晶化膜は $\alpha$ 構造のタンタル(Ta)と成る。 $\alpha$ 構造のタンタルは立方晶の結晶系をなし、その結晶構造は体心立方(bcc)で有る。又この $\alpha$ 構造タンタルの比抵抗は $\alpha$ 0 $\alpha$ 0 $\alpha$ 0 で有る。又この $\alpha$ 0 本間に対する第二、その内部応力も弱い。先の $\alpha$ 1 は凡20 $\alpha$ 1 の に で で で で で で の 内部応力も弱い。 たの  $\alpha$ 1 に は の  $\alpha$ 2 に の  $\alpha$ 3 に の  $\alpha$ 4 に の  $\alpha$ 3 に の  $\alpha$ 4 に の  $\alpha$ 5 に  $\alpha$ 5 に  $\alpha$ 5 に  $\alpha$ 5 に  $\alpha$ 6 に  $\alpha$ 7 に  $\alpha$ 8 に  $\alpha$ 8 に  $\alpha$ 9 に  $\alpha$ 9

こうしてゲート電極とゲート配線となる金属薄膜を形した成後、その形状加工 を行う。引き続いて能動層半導体膜に不純物イオン注入を行って、ソース・ドレ イン領域及びチャンネル形成領域806、807、808を作成する。(第8図(c))この時ゲート電極がイオン注入のマスクと成って居るが故、チャンネル形成領域はゲート電極下のみに形成される自己整合構造と成る。不純物イオン注入は質量非分離型イオン注入装置を用いて注入不純物元素の水素化物と水素を注入するイオン・ドーピング法と、質量分離型イオン注入装置を用いて所望の不純物元素のみを注入するイオン打ち込み法の二種類が適応され得る。CMOS TFTを作成する場合にはポリイミド樹脂等の適当なマスク材を用いてNMOS又はPMOSの一方を交互にマスクで覆い、上述の方法にてそれぞれのイオン注入を行う。

次に層間絶縁膜809をCVD法或いはPVD法で形成する。イオン注入と層間絶縁膜形成後、350℃程度以下の適当な熱環境下にて数十分から数時間の熱処理を施して注入イオンの活性化及び層間絶縁膜の焼き締めを行う。層間絶縁膜形成後ソース・ドレイン上にコンタクトホールを開孔し、ソース・ドレイン取り出し電極と配線810、811を形成する。この際ソース・ドレイン電極と配線とを成す金属に対しても先のゲート電極とゲート配線同様、前章迄述べて来た金属薄膜の溶融結晶化を適応しても良い。結晶性金属膜が形成された後、この薄膜を電極や配線に加工して薄膜半導体装置が完成する。(第8(d))

#### (2-1. 本発明が適応される基板と下地保護膜)

本章では本発明が適応される基板と下地保護膜について説明する。本発明が適応し得る基板としては金属等の導電性物質、シリコン・カーバイト(SiC)やアルミナ(Al2O3)、窒化アルミニウム(AlN)等のセラミック材料、溶融石英やガラス等の透明絶縁性物質、シリコンウェハーなどの半導体基板及びそれらを加工したLSI、サファイア(三方晶系Al2O3 結晶)などの結晶性絶縁物質等が用いられる。廉価な汎用ガラス基板としてはコーニングジャパン株式会社製#7059ガラスや#1737ガラス、或いは日本電気硝子株式会社製OA-2ガラス、(株)NHテクノグラス製NA35ガラス等が使用され得る。結晶性半導体薄膜を用いて薄膜半導体装置を製造したり、或いは結晶性金属薄膜を用いて金属配線を行う場合には基板の種類に拘り無く、少なくとも基板の表面の一部が絶縁性物質で構成され、その絶縁性物質上に結晶性薄膜は形成される。この

WO 97/28559

絶縁性物質を本願では下地保護膜と称する。例えば基板として溶融石英基板を用 いた時は基板自身が絶縁性物質で有るから、溶融石英基板上に直接結晶性膜を形 成しても良い。或いは酸化硅素膜(SiО×:0<x≦2)や窒化硅素膜(Si₃ N<sub>x</sub>: 0 < x ≤ 4) などの絶縁性物質を溶融石英基板上に下地保護膜として形成 した後に結晶性薄膜を形成しても良い。基板として通常ガラスを用いる場合、半 導体膜等の結晶性膜を直接絶縁性物質で有る通常ガラス上に形成しても良いが、 ガラス中に含まれているナトリウム(Na)などの可動イオンが薄膜中に混入せ ぬ様に酸化硅素膜や窒化硅素膜などの絶縁性物質にてガラス基板上に下地保護膜 を形成した後に結晶性膜を形成するのが好ましい。こうする事で出来上がった薄 膜半導体装置等の薄膜電子機器は長時間に渡る使用や高電圧下での使用に対して 動作特性が変化する事無く、安定性が増す訳で有る。結晶性半導体膜の場合、サ ファイア等の結晶性絶縁物質を基板として用いる場合を除いては薄膜は下地保護 膜上に形成されるのが好ましい。各種セラミック基板を基板として用いる時には セラミック中に添加されて居る焼結助材原料が薄膜中に拡散混入せぬ様に下地保 護膜を設けるのが好ましい。金属材料を基板として用いる時には絶縁性を確保す る為に下地保護膜は必要不可欠で有る。更に半導体基板やLSI素子ではトラン ジスタ間や配線間の層間絶縁膜等が下地保護膜の役割を担って居る。基板の大き さや形状にはそれが製造工程中の熱環境に対して伸縮や歪み等の変形が生じ無い 限り全く何の制限も加えられない。即ち直径3インチ(76.2mm)程度の円 板から600mm×800mm程度以上の長方形基板に至る迄任意で有る。

#### (2-2. 本発明が適応される薄膜とその構成元素を含む気体)

本章では本発明が適応される薄膜と、(1-1)章にて記載した雰囲気を成す 気体の内で半導体膜の構成元素を含有する気体に関して説明する。

本発明ではあらゆる種類の結晶性物質が対象物質と成り得る。例えばダイヤモンドの溶融結晶化等にも本願は適応可能で有る。しかしながら最も簡便且つ確実に発明の効果が出現するのは対象物質として半導体薄膜や金属薄膜が選ばれた時で有る。金属は総ての種類の金属に対して適応出来る。特に有効なのは(1-5)章で説明したタンタルの様に高エネルギー体供給や溶融結晶化に依り結晶相を変える物質で有る。その他溶融結晶化の結果、結晶粒径を増大させる金属も好まし

い。半導体薄膜は本願発明を適応するのに最も適して居る。第一工程で形成される半導体薄膜は非晶質で有ったり、結晶質でもその品質が低いからで有る。これらの低級な薄膜も本願の第二工程を施す事で容易に窮めて優良な結晶性薄膜へと改質されるからで有る。

本発明が適応される半導体膜の種類としてはシリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)などの単体の半導体膜の他にシリコン・ゲルマニウム( $Si_xGe_{1-x}:0< x<1$ )やシリコン・カーバイト( $Si_xC_{1-x}:0< x<1$ )やゲルマニウム・カーバイト( $Ge_xC_{1-x}:0< x<1$ )等の四族元素複合体の半導体膜やガリウム・ヒ素(GaAs)、インジウム・アンチモン(InSb)等の三族元素と五族元素の複合体化合物半導体膜、又はカドミウム・セレン(CdSe)等の二族元素と方族元素の複合体化合物半導体膜も可能で有る。或いは、シリコン・ゲルマニウム・ガリウム・ヒ素( $Si_xGe_yGa_zAs_z: x+y+z=1$ )と言った更なる複合化合物半導体膜やこれらの半導体膜にリン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)等のドナー元素を添加したN型半導体膜、或いはホウ素(B)、アルミニウム(A1)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)等のアクセプター元素を添加したP型半導体膜にも本発明は適応可能で有る。

半導体膜の構成元素を含有する気体としては半導体膜がシリコン(Si)で有る場合、それらはモノシラン( $SiH_4$ )、ジシラン( $Si_2H_6$ )、トリシラン( $Si_3H_8$ )、ジクロールシラン( $SiH_2Cl_2$ )等のシランで有る。ゲルマニウム(Ge)が半導体膜で有る場合はゲルマン( $GeH_4$ )等を用いるし、燐(P)やボロン(B)を含んだ半導体膜や真性半導体膜にこれらを添加したい時にはフォスフィン( $PH_3$ )やジボラン( $B_2H_6$ )等も共に用いられる。雰囲気構成気体としては前述の各種半導体膜を構成する元素を含有する化学物質が用いられるが、必ずこれら気体の一部が半導体膜中に残留するが故、構成元素の水素化物がより好ましい。例えばジクロールシラン( $SiH_2Cl_2$ )から成膜されるシリコン膜には量の大小はともかく必ず塩素(Cl)が残留し、このシリコン膜を薄膜半導体装置の能動層に用いた場合残留塩素がトランジスタ特性の劣化要因となる。従ってジクロールシランよりは構成元素の水素化物で有るモノシラン( $SiH_4$ )の方が好ましい。

#### (2-3. 高エネルギー体としてのレーザー光)

本章では高エネルギー体としてレーザー光を使用する時の光種を説明する。本 願発明で用いられるレーザー光に特別な制限はなく、対象物質に応じて様々な光 源が用いられる。KrFエキシマレーザー(波長248nm)やXeC1エキシ マレーザー (波長308nm) は現在工業的に広く用いられ、発信も安定して居 る。エキシマレーザーではこれらの他にArFエキシマ・レーザーやХeFエキ シマ・レーザー(波長351nm)も使用可能で有る。この他YAGレーザーや 炭酸ガスレーザー、Ar主線レーザー(波長514.5nm)や、Ar副線レー ザー (波長488nm)、HeNeレーザー (波長632.8nm)、HeCd レーザー (波長441.6 nm) や各種色素レーザーも使用可能な状態に有る。 対象物質がシリコンを主成分とした半導体膜の場合、XeFレーザーやAr主線 レーザー、Ar副線レーザー、HeNeレーザー、HeCdレーザーなどはこれ らの光の非晶質成分中での吸収係数が結晶成分中でのそれよりも大きい。この事 は非晶質と結晶質が混在する系では非晶質成分の方がエネルギー吸収が大きく、 結晶成分よりも温度が上がり易い事を意味して居る。即ち結晶質の再結晶化より も非晶質の結晶化の方が生じ易いので有る。先に説明した様に半導体膜の溶融結 晶化では半導体膜に損傷が入らぬ範囲で供給エネルギーが高い方が良質な結晶化 膜が得られる。結晶成分の方が温度が上がり易いと非晶質成分がまだ残留して居 る内に半導体膜に損傷が入って仕舞うので有る。換言すると結晶化が完全に終了 しない内に膜は損傷を被る事に成る。XeFレーザー等にはこの弊害が無く、シ リコン系半導体膜の溶融結晶化に非常に適して居ると言えよう。この様に高エネ ルギー体の種類は高エネルギー体供給前の対象物質の吸収係数が高エネルギー体 供給後の結晶性対象物質のそれよりも大きく成る様に選ぶのが肝要で有る。

KrFレーザーやXeClレーザーはシリコンを主成分とした半導体膜中での吸収係数が大きいので半導体膜厚が50nm程度以下の薄膜の結晶化に適して居る。XeFレーザーやHeCdレーザーの吸収係数はKrFレーザーやXeClレーザーのそれよりも僅かに小さいので膜厚が50nm程度から1000nm程度のシリコン系半導体薄膜の結晶化に適して居る。Ar主線レーザーやAr副線レーザー、HeNeレーザーの半導体膜中の吸収係数は小さいので1000nm程度以上の膜厚を有する半導体薄膜の結晶化に適している。

以上述べて来た様に本発明に依れば、高エネルギー体を対象物質に供給して進める溶融結晶化を窮めて簡便且つ安定的に行い、同時に高品質結晶性膜を容易に 形成し得るので有る。更に斯様な結晶性膜は優れた薄膜電子機器の製造を可能と して居る。具体的には以下に記すが如き効果を有する。

- 効果 1) 安全且つ容易に置換出来る雰囲気制御下で結晶化を進める為、結晶 性膜中に酸素や窒素等或いは塵等の不純物は取り込まれない。取り分け結晶性膜 が半導体や金属等の場合、高純度でそれ故高品質の結晶性膜が得られる。
- 効果 2) 大気圧雰囲気での高エネルギー体供給が可能で、高エネルギー体供 給装置の簡素化が可能で有る。これは結晶性膜を用いた薄膜電子機器の価格を低 下させると共に、生産性を向上させる。
- 効果3) 溶融結晶化では溶融状態に有る対象物質から対象物質の構成元素が必ず飛散又は蒸発する。この蒸発から入射窓を保護する事が出来、対象物質が受ける高エネルギー体が常に一定と成る。斯くして良好な特性を有する結晶化膜が得られる事と成り、又その膜品質も窮めて安定する。
- 効果 4) レーザー照射等の高エネルギー体を対象物質に供給して溶融結晶化 を進める場合、概して供給エネルギーが高い程得られる結晶化物の品質も高く成 る。本願では大気圧下で高エネルギー体供給が可能で有る為、供給エネルギーを 上昇させても蒸発飛散現象を抑制出来き、故に結晶性膜の品質も向上する。
- 効果 5 ) 良好な結晶性膜を得るには表面制御が重要な役割を演じる。本願発明の結晶化方法ではこの制御が充分に成され、為に優良な結晶性膜が得られる。 更に再構成表面状態を各溶融結晶化毎に同一に制御して居る為、結晶性膜の膜特性も窮めて安定する。
- 効果 6) 高エネルギー体のエネルギー使用効率を略倍増し得る。又時間半値幅を長くせしめ、従来は結晶化を行い得なかった物質の結晶化をも可能にする。

## 図面の簡単な説明

第1図は従来のレーザー照射装置を示す図で有る。第2図は本発明の高エネルギー体供給装置を示す図で有る。第3図は本発明の高エネルギー体供給装置を示す図で有る。第4図は本発明の高エネルギー体供給装置を示す図で有る。第5図

は本発明の高エネルギー体供給装置を示す図で有る。第6図は本発明で対象物質が受ける高エネルギー体のエネルギー時間変化を示す図で有る。第7図は本発明で対象物質が受ける高エネルギー体のエネルギー時間変化を示す図で有る。第8図(a)~(d)は本発明の一実施例を示す薄膜半導体装置製造の各工程に於ける素子断面図で有る。第9図は、本発明を用いた透過型液晶表示装置の構成を示す図である。第10図は、本発明を用いた電子機器の構成を示す図である。第11図は、本発明を使用した電子機器の他の例(パーソナルコンピュータ)を示す図である。第11図は、本発明を使用した電子機器の他の例(パーソナルコンピュータ)を示す図である。第12図は、本発明を使用した電子機器の他の例(ページャー)を示す図である。

#### 発明を実施する為の最良の形態

添付の図面を参照しながら本発明をより詳細に説明する。

#### (実施例1)

360mm×475mm×1.1mmの大型ガラス基板上にPECVD法にて酸化硅素膜より成る下地保護膜を形成し、真空を破る事無く連続してこの下地保護膜上に真性シリコン膜を堆積する。(シリコンに対する第一工程)下地保護膜の膜厚は300nmで有り、半導体膜厚は60nmで有る。室温と平衡しているガラス基板は下部平板電極温度が380℃に保たれているPECVD装置内に設置される。シリコン膜堆積条件は以下の通りで有る。

時間: t = 164s

シラン流量: SiH<sub>4</sub>=100SCCM

アルゴン流量: Ar = 3000SCCM (原料濃度3.23%)

高周波出力:  $RF = 600W(0.228W/cm^2)$ 

圧力: P=1.5Torr

電極間距離: S = 37.1 mm

下部平板電極温度:Tsus=380℃

基板表面温度: T s u b = 3 4 9 ℃

この様な条件下に於ける半導体膜の堆積速度は0.365 nm/sで有り、半導体膜の膜厚は60 nmで有った。又熱脱離ガススペクトロスコピー(TDS)に

て測定したシリコン膜中の水素濃度は10.39原子%で有った。透過型電子顕微鏡観察によるとこのシリコン膜は主として混晶質で非晶質成分が柱状構造と成って居る。このシリコン膜のラマン分光測定結果では僅かに520cm<sup>-1</sup>付近に結晶成分からのラマン・シフトが認められ、本例のシリコン膜が混晶質で有る事を示している。

こうして得られたシリコン膜にレーザー光照射を施して溶融結晶化を進める (シリコンに対する第二工程)。溶融結晶化は第4図に示したレーザー照射室(供 給室)を有する高エネルギー体供給装置にて行われた。照射レーザー光は波長2 48nmのKrFエキシマレーザーでその半値幅は約33nsで有るが、時刻調 整手段に依り反射光が約30nsの遅延時間を伴って再入射する為、実質的な時 間半値幅は約60nsで有る。時刻調整手段は鏡の組み合わせから成り、反射光 の辿る総光路長は約9mで有る。入射光は法線から約60度の角度で入射された。 薄膜と供給室壁との最近接距離は20mmで有る為、導入窓と薄膜上の照射位置 との距離は凡40mmで有る。レーザービーム形状は幅120μmで長さが38 cmのライン状と成って居る。各照射毎のビームの幅方向の重なり量はビーム幅 の 9 0 %で有る。従って一回の照射毎にビームは 1 2 μm進み、半導体膜上の同 一点は10回のレーザー照射を受ける事と成る。レーザー光エネルギー密度は1 50mJ・cm<sup>-2</sup>で有る。レーザー光照射は大気圧下にて行う。供給室にはアル ゴンとモノシランの混合気体が気体流入孔より1s1m導入され、薄膜の法線上 に有る排気孔より排出される。気体流は導入窓や進路変更手段(位置調整機能や 時刻調整手段を含む)から薄膜上の照射位置に向かい、更に照射位置から排気孔 へと向かう。アルゴン中のシラン濃度は凡100ppmで有り、それ故レーザー 照射中のシラン分圧は凡76mTorr程度で有る。レーザー照射時の基板温度 は25℃程度の室温で有る。この様にして結晶化された半導体膜は多波長分散型 エリプソメトリーの測定によると結晶化率が98%で、膜厚は55nmで有った。 ラマン分光測定では結晶成分からのラマンシフトを示す515cm<sup>-1</sup>付近に半 値幅が凡4.4 c m<sup>-1</sup>の鋭いピークが現れ、結晶性が窮めて高い高品質膜が作成 された事を物語って居る。結晶化工程終了後この結晶性半導体膜をパターニング し、後にトランジスタの能動層となる能動層半導体膜を作成する。

次にPECVD法でゲート絶縁膜を形成する。酸化硅素膜から成るゲート絶縁

膜はTEOS(Si-(〇-CH₂-CH₃)₄)と酸素(〇₂)、水(H₂〇)を原料気体とし、希釈気体としてアルゴンを用いて基板表面温度 350  $\mathbb C$ で 100 n m の膜厚に成膜する。ゲート絶縁膜堆積後、酸化膜を 350  $\mathbb C$  程度の温度で酸素を分圧で 0. 2 気圧程度と水蒸気を露点で 80  $\mathbb C$  程度含んだ雰囲気下にて約 3 時間の熱処理を施して絶縁膜の品質改善を行った。

次にゲート電極となるタンタル(Ta)薄膜をスパッター法で堆積する(タンタルに対する第一工程)。スパッター時の基板温度は150 ℃で、膜厚は500 n mで有る。得られたタンタル膜に引き続いてレーザー照射を施す(タンタルに対する第二工程)。レーザー照射条件は雰囲気気体がアルゴンと水素の混合気体に変更された事を除いて先の半導体膜の結晶化時の条件と同一で有る。アルゴン中の水素の濃度は約1%で、従ってレーザー照射中の水素分圧は凡7.6 Torrofa のレーザー照射後のタンタル膜は前述の如く $\alpha$ 構造を成し、その比抵抗は凡 $40\mu\Omega$  c mで有った。ゲート電極となるタンタル薄膜を形成後パターニングを行う。

引き続いて半導体膜に不純物イオン注入を行ってソース・ドレイン領域及びチャンネル領域を形成する。この時ゲート電極がイオン注入のマスクと成って居り、チャンネルはゲート電極下のみに形成される自己整合構造と成る。本実施例では CMOS構造のTFTを作成した。NMOS TFTのソース・ドレイン形成時にはPMOS TFT部をポリイミド樹脂で覆い、反対にPMOS TFTのソース・ドレイン形成時にはNMOS TFT部をポリイミド樹脂で覆ってCMOS TFTを作成して居る。不純物イオン注入は質量非分離型イオン注入装置を用いて行われ、原料気体としてはNMOSに対しては水素中に希釈された濃度 5%程度のホスフィン(PH3)を用いる。PH3<sup>+</sup>やH2<sup>+</sup>を含む全イオンの打ち込み量は1×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>でソース・ドレイン領域に於ける燐原子濃度は約3×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>と成る。イオン注入時の基板温度は250℃で有った。又PMOS TFTに対しては原料気体として水素中に希釈された濃度5%程度のジボラン(B2H6)を用いる。B2H6<sup>+</sup>やH2<sup>+</sup>を含む全イオンの打ち込み量は1×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>でソース・ドレイン領域に於けるホウ素原子濃度は約3×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> と成る。イオン注入時の基板温度は矢張り250℃で有った。

次に酸化硅素膜より成る層間絶縁膜をTEOSを用いたPECVD法で形成す

る。層間絶縁膜成膜時の基板表面温度は350  $\mathbb C$ で、膜厚は500  $\mathbb n$ mで有る。その後350  $\mathbb C$ の酸素雰囲気下にて1 時間の熱処理を施して注入イオンの活性化及び層間絶縁膜の焼き締めを行う。続いてソース・ドレイン上にコンタクトホールを開孔し、アルミニウム(A1)をスパッター法で堆積する。スパッター時の基板温度は150  $\mathbb C$  で、膜厚は500  $\mathbb n$ mで有る。ソース・ドレイン取り出し電極と配線と成るアルミニウム薄膜のパターニングを行うと薄膜半導体装置は完成する。

NMOS TFT

 $ION = (74.3 + 9.0, -6.8) \times 10^{-6} A$ 

 $IOFF = (1.38 + 0.53, -0.37) \times 10^{-12} A$ 

 $\mu = 1 \ 2 \ 4 \ . \ 1 \pm 1 \ 2 \ . \ 6 \ c \ m^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$ 

 $V t h = 2. 13 \pm 0. 13 V$ 

PMOS TFT

 $ION = (51.6+4.7, -4.1) \times 10^{-6} A$ 

 $IOFF = (3.87 + 0.99 - 0.80) \times 10^{-13} A$ 

 $\mu = 6.9 \cdot 3 \pm 6 \cdot 0.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 

 $V t h = -1. 11 \pm 0. 11 V$ 

この様に本発明に依り従来のa-Si TFTと同等の工程最高温度(350°C)でしかも大型汎用ガラス基板上に均一に高移動度を有する窮めて優良な CMOS薄膜半導体装置を製造し得た。しかも本実施例で得られた TFT は良質な

結晶性半導体膜とゲート電極を有する事からトランジスタの信頼性も窮めて高く、長時間に渡り安定的な動作を行う。従来技術の低温プロセスではレーザー結晶化の均一性は基板内、ロット間を問わず大変に重要な課題であった。然るに本発明に依ると、オン電流もオフ電流もそれらのばらつきを大幅に低減出来ている。この均一性の著しい改善は本願発明の結晶性シリコン膜が優良な上、レーザー照射装置(高エネルギー体供給装置)も窮めて安定して結晶化を進めて居る有る事を意味して居る。又タンタル膜のストレスが小さく、抵抗値も低い事からLCDに本発明の薄膜半導体装置を適応した場合、LCD画面全体に渡り均一な高画質が得られる事と成る。更に本発明の薄膜半導体装置にて回路を形成する場合単なるシフト・レジスターやアナログスィッチと言った簡単な回路にのみならず、レベル・シフターやデジタル・アナログコンバーター回路、更にはクロック生成回路やガンマ補正回路、タイミングコントローラー回路と言ったより複雑な回路を容易に形成し得るので有る。

#### (実施例2)

実施例1で得られたNMOS薄膜半導体装置を200(行)×320(列)× 3 (色) = 192000 (画素) から成るカラーLCDの画素用スイッチング素 子とし、6ビットデジダルデータドライバー(列側ドライバー)と走査ドライバ ー (行側ドライバー) を実施例1にて得られたСMOS薄膜半導体装置にて内蔵 して居るアクティブマトリクス基板を製造した。本実施例のデジダルデータドラ イバーはクロック信号線とクロック生成回路、シフトレジスター回路、NORゲ ート、デジタル映像信号線、ラッチ回路1、ラッチパルス線、ラッチ回路2、リ セット線1、ANDゲート、規準電位線、リセット線2、容量分割に依る6ビッ トD/Aコンバーター、CMOSアナログスウィッチ、共通電位線、及びソース 線リセット・トランジスタより構成され、СМОSアナログスウィッチからの出 力が画素部のソース線へとつながって居る。D/Aコンバーター部の容量はCo  $=C_1/2=C_2/4=C_3/8=C_4/16=C_5/32$ との関係を満たして居る。 デジタル映像信号線にはコンピューターのヴィデオランダムアクセスメモリー (VRAM) から出力されるデジタル映像信号が直接入力され得る。本実施例の アクティブマトリクス基板の画素部ではソース電極及びソース配線、ドレイン電 極(画素電極)はアルミニウムから構成されて居り、反射型LCDと成って居る。 斯様にして得られたアクティブマトリクス基板を一対の基板の一方に用いて居る液晶パネルを製造した。一対の基板間に挟持する液晶には黒色顔料を分散させた高分子分散液晶(PDLC)を用い、ノーマリー黒モード(液晶に電圧を印加しない時に黒表示)の反射型の液晶パネルとした。得られた液晶パネルを外部配線と接続し液晶表示装置を製造した。その結果NMOSとPMOSのオン抵抗とトランジスタ容量が其々同等で、しかもTFTが高性能で有り、更にトランジスタの寄生容量が窮めて小さく、加えて基板全面で特性が均一で有る為、6ビットデジダルデータドライバーも走査ドライバーも広い動作領域で正常に動作し、且つ画素部に関しては開口率が高い為、黒顔料分散PDLCを用いても表示品質の高い液晶表示装置が出来上がった。又アクティブマトリクス基板の製造工程も安定しているので液晶表示装置を安定的に、且つ低コストにて製造する事が可能と成った。

この液晶表示装置をフルカラーの携帯型パーソナルコンピューター (ノートPC) の筐体に組み込んだ。6ビットデジダルデータドライバーをアクティブマトリクス基板が内蔵して居り、コンピューターからのデジタル映像信号を直接液晶表示装置に入力する為、回路構成が簡素と化し、同時に消費電力も窮めて小さく成った。液晶薄膜半導体装置が高性能で有る為、このノートPCは非常に美しい表示画面を有する良好な電子機器で有る。加えて液晶表示装置が高開口率を有する反射型で有る事実を反映してバックライトが不要と化し、故にバッテリーの小型軽量化と長時間使用をも実現され得た。これにより長時間使用可能で、且つ綺麗な表示画面を有する超小型軽量電子機器が作成された。

上述の実施例では反射型のアクティブマトリクス基板を用いた例について説明したが、本発明の実施例は透過型のアクティブマトリクス基板を用いた液晶表示装置にも適用可能であり、そのような構成例の全体を第図9に示す。即ち、液晶表示装置は、バックライト900と、偏光板901と、駆動回路902を搭載したアクティブマトリクス基板903と、液晶904と、対向基板905と、偏光板906を具備している。

上述の実施例の液晶表示装置を用いて構成される電子機器は、図10に示す表示情報出力源1000、表示情報処理回路1002、表示駆動回路1004、液晶パネルなどの表示パネル1006、クロック発生回路1008及び電源回路1

010を含んで構成される。表示情報出力源1000は、ROM、RAMなどのメモリ、テレビ信号を同調して出力する同調回路などを含んで構成され、クロック発生回路1008からのクロックに基づいて、ビデオ信号などの表示情報を出力する。表示情報処理回路1002は、クロック発生回路1008からのクロックに基づいて表示情報を処理して出力する。この表示情報処理回路1002は、例えば増幅・極性反転回路、相展開回路、ローテーション回路、ガンマ補正回路あるいはクランプ回路等を含むことができる。表示駆動回路1004は、走査側駆動回路及びデータ側駆動回路を含んで構成され、液晶パネル1006を表示駆動する。電源回路1010は、上述の各回路に電力を供給する。

このような構成の電子機器として、図11に示す液晶プロジェクタ、図12に示すマルチメディア対応のパーソナルコンピュータ(PC)及びエンジニアリング・ワークステーション(EWS)、図13に示すページャ、あるいは携帯電話、ワードプロセッサ、テレビ、ビューファインダ型又はモニタ直視型のビデオテープレコーダ、電子手帳、電子卓上計算機、カーナビゲーション装置、POS端末、タッチパネルを備えた装置などを挙げることができる。

図11に示す液晶プロジェクタは、透過型液晶パネルをライトバルブとして用いた投写型プロジェクタであり、例えば3板プリズム方式の光学系を用いている。

図21において、プロジェクタ1100では、白色光源のランプユニット1102から射出された投写光がライトガイド1104の内部で、複数のミラー1106および2枚のダイクロイックミラー1108によってR、G、Bの3原色に分けられ、それぞれの色の画像を表示する3枚の液晶パネル1110R、1110Gおよび1110Bに導かれる。そして、それぞれの液晶パネル1110R、1110Gおよび1110Bによって変調された光は、ダイクロイックプリズム1112では、レッドRおよびブルーBの光が90°曲げられ、グリーンGの光が直進するので各色の画像が合成され、投写レンズ1114を通してスクリーンなどにカラー画像が投写される。

図12に示すパーソナルコンピュータ1200は、キーボード1202を備えた本体部1204と、液晶表示画面1206とを有する。

図13に示すページャ1300は、金属製フレーム1302内に、液晶表示基

PCT/JP97/00213

板1304、バックライト1306 a を備えたライトガイド1306、回路基板1308、第1,第2のシールド板1310,1312、2つの弾性導電体1314,1316、及びフィルムキャリアテープ1318を有する。2つの弾性導電体1314,1316及びフィルムキャリアテープ1318は、液晶表示基板1304と回路基板1308とを接続するものである。

ここで、液晶表示基板1304は、2枚の透明基板1304a,1304bの間に液晶を封入したもので、これにより少なくともドットマトリクス型の液晶表示パネルが構成される。一方の透明基板に、図20に示す駆動回路1004、あるいはこれに加えて表示情報処理回路1002を形成することができる。液晶表示基板1304に搭載されない回路は、液晶表示基板の外付け回路とされ、図23の場合には回路基板1308に搭載できる。

図13はページャの構成を示すものであるから、液晶表示基板1304以外に回路基板1308が必要となるが、電子機器用の一部品として液晶表示装置が使用される場合であって、透明基板に表示駆動回路などが搭載される場合には、その液晶表示装置の最小単位は液晶表示基板1304である。あるいは、液晶表示基板1304を筐体としての金属フレーム1302に固定したものを、電子機器用の一部品である液晶表示装置として使用することもできる。さらに、バックライト式の場合には、金属製フレーム1302内に、液晶表示基板1304と、バックライト1306aを備えたライトガイド1306とを組み込んで、液晶表示装置を構成することができる。

なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形実施が可能である。例えば、本発明は上述の各種の液晶パネルの駆動に適用されるものに限らず、エレクトロルミネッセンス、プラズマディスプレー装置にも適用可能である。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明の高エネルギー体供給装置は窮めて安定的に高品質の結晶化膜を製造出来る。又斯様に得られた結晶性膜はその侭薄膜半導体装置等の薄膜電子機器に適応出来、その性能を飛躍的に向上せしめる。従って本発明に則ると、例えば安価なガラス基板の使用が可能である低温プロセスを用いて高性能な

薄膜半導体装置を製造することができる。本発明をアクティブ・マトリックス液 晶表示装置の製造に適用した場合には、大型で高品質な液晶表示装置を容易にか つ安定的に製造することができる。更に他の電子回路の製造に適用した場合にも 高品質な電子回路を容易にかつ安定的に製造することができる。

本発明の薄膜半導体装置は安価で且つつ高性能で有る為、アクティブ・マトリックス液晶表示装置のアクティブマトリクス基板として最適な物と成って居る。 特に高い性能を要求されるドライバ内蔵のアクティブマトリクス基板として最適で有る。

本発明のを適応した液晶表示装置は安価で且つ高性能で有る為、フルカラーの ノートPCを初め、各種ディスプレイとして最適な物と成って居る。

本発明の薄膜電子機器は安価で且つつ高性能で有る為、一般に広く受け入れられるであろう。

## 請求の範囲

1. 基板上に薄膜を形成する第一工程と、該薄膜の少なくとも表面層を結晶化 させる第二工程とを有する結晶性膜の形成方法に於いて、

該第二工程を水素含有雰囲気下にて該薄膜の少なくとも表面層を溶融させて結晶化を進める事を特徴とする結晶性膜の形成方法。

- 2. 前記薄膜が半導体薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲1記載の結晶性膜の形成方法。
- 3. 前記薄膜が金属薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲1記載の結晶性膜の 形成方法。
- 4. 前記第二工程を大気圧以上の圧力として行う事を特徴とする請求の範囲1 乃至は3記載の結晶性膜の形成方法。
- 5. 前記水素含有雰囲気が不活性気体と水素分子を含んで居る事を特徴とする 請求の範囲1乃至4記載の結晶性膜の形成方法。
- 6. 前記水素含有雰囲気が不活性気体と水素のハロゲン化物を含んで居る事を 特徴とする請求の範囲1乃至4記載の結晶性膜の形成方法。
- 7. 前記不活性気体が希ガスで有る事を特徴とする請求の範囲 5 乃至 6 記載の 結晶性膜の形成方法。
- 8. 前記希ガスがアルゴンで有る事を特徴とする請求の範囲7記載の結晶性膜の形成方法。
- 9. 前記第二工程に於いて前記薄膜に高エネルギー体を供給して該薄膜の少なくとも表面を溶融させる事を特徴とする請求の範囲1乃至8記載の結晶性膜の形

成方法。

- 10. 前記高エネルギー体が光で有る事を特徴とする請求の範囲9記載の結晶性膜の形成方法。
- 11. 前記高エネルギー体がレーザー光で有る事を特徴とする請求の範囲9記載の結晶性膜の形成方法。
- 12. 基板上に半導体薄膜を形成する第一工程と、該半導体薄膜の少なくとも表面層を結晶化させる第二工程とを有する結晶性膜の形成方法に於いて、

該第二工程を該半導体薄膜の構成元素を含有する気体を含む雰囲気下にて、該 半導体薄膜の少なくとも表面層を溶融させて結晶化を進める事を特徴とする結晶 性膜の形成方法。

- 13. 前記第二工程を大気圧以上の圧力として行う事を特徴とする請求の範囲 12記載の結晶性膜の形成方法。
- 14. 前記半導体薄膜の構成元素を含有する気体が該構成元素の水素化物で有る事を特徴とする請求の範囲12乃至13記載の結晶性膜の形成方法。
- 15. 前記半導体薄膜がシリコン薄膜で有り、前記半導体薄膜の構成元素を含有する気体がシランで有る事を特徴とする請求の範囲12乃至13記載の結晶性膜の形成方法。
- 16. 前記第二工程に於いて前記半導体薄膜に高エネルギー体を供給して該半導体薄膜の少なくとも表面を溶融させる事を特徴とする請求の範囲12乃至15記載の結晶性膜の形成方法。
- 17. 前記高エネルギー体が光で有る事を特徴とする請求の範囲16記載の結晶性膜の形成方法。

- 18. 前記高エネルギー体がレーザー光で有る事を特徴とする請求の範囲16記載の結晶性膜の形成方法。
- 19. 少なくとも高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を対象物質に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置に於いて、

該供給室は該対象物質をその室内に設置する機能を有し、

該供給室の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓が設けられ、

該導入窓は該対象物質に該高エネルギー体が供給された際に、該対象物質の構成物質が殆ど付着せぬ位置に設けられて居る事を特徴とする高エネルギー体供給装置。

20. 基板上に薄膜を形成する第一工程と、該薄膜に高エネルギー体を供給して該薄膜の少なくとも表面層を結晶化させる第二工程とを有する結晶性膜の形成方法に於いて、

該第二工程は該高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を該薄膜 に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置にて行われ、

該薄膜は該供給室内に設置され、

該供給室の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓が設けられ、

該導入窓は該薄膜に該高エネルギー体が供給された際に該薄膜の構成物質が殆ど付着せぬ位置に設けられて居る状態にて該薄膜に該高エネルギー体が供給される事を特徴とする結晶性膜の形成方法。

- 21. 前記薄膜が半導体薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲20記載の結晶 性膜の形成方法。
- 22. 前記薄膜が金属薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲20記載の結晶性膜の形成方法。

- 23. 前記高エネルギー体が光で有る事を特徴とする請求の範囲20乃至22 記載の結晶性膜の形成方法。
- 24. 少なくとも高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を対象物質に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置に於いて、

該供給室は該対象物質をその室内に設置する機能を有し、

該供給室の壁面の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓が 設けられ、

該導入窓と該対象物質との距離は該壁面と該対象物質との最近接距離よりも大きい事を特徴とする高エネルギー体供給装置。

25. 基板上に薄膜を形成する第一工程と、該薄膜に高エネルギー体を供給して該薄膜の少なくとも表面層を結晶化させる第二工程とを有する結晶性膜の形成方法に於いて、

該第二工程は該高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を該薄膜 に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置にて行われ、

該薄膜は該供給室内に設置され、

該供給室の壁面の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓が 設けられ、

該導入窓と該薄膜との距離は該壁面と該薄膜との最近接距離よりも大きい状態 にて該薄膜に該高エネルギー体が供給される事を特徴とする結晶性膜の形成方法。

- 26. 前記薄膜が半導体薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲 25 記載の結晶 性膜の形成方法。
- 27. 前記薄膜が金属薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲 25 記載の結晶性 膜の形成方法。
- 28. 前記高エネルギー体が光で有る事を特徴とする請求の範囲25乃至27

記載の結晶性膜の形成方法。

29. 少なくとも高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を対象物質に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置に於いて、

該供給室は該対象物質をその室内に設置する機能を有し、

該供給室の壁面の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓が 設けられ、

該供給室内に於ける該導入窓近傍の圧力は該対象物質近傍の圧力よりも高し得る圧力調整手段を有して居る事を特徴とする高エネルギー体供給装置。

30. 基板上に薄膜を形成する第一工程と、該薄膜に高エネルギー体を供給して該薄膜の少なくとも表面層を結晶化させる第二工程とを有する結晶性膜の形成方法に於いて、

該第二工程は該高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を該薄膜 に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置にて行われ、

該薄膜は該供給室内に設置され、

該供給室の壁面の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓が 設けられ、

該供給室内に於ける該導入窓近傍の圧力は該薄膜近傍の圧力よりも高い状態に て該薄膜に該高エネルギー体を供給する事を特徴とする結晶性膜の形成方法。

- 31. 前記薄膜が半導体薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲30記載の結晶 性膜の形成方法。
- 32. 前記薄膜が金属薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲30記載の結晶性膜の形成方法。
- 33. 前記高エネルギー体が光で有る事を特徴とする請求の範囲30乃至32記載の結晶性膜の形成方法。

34. 少なくとも高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を対象物質に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置に於いて、

該供給室は該対象物質をその室内に設置する機能を有し、

該供給室の壁面の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓と 該供給室内の排気を取る排気孔とが設けられ、

該供給室内に於ける該導入窓近傍の圧力を該対象物質近傍の圧力よりも高くする事が出来、且つ該対象物質近傍の圧力を該排気孔近傍の圧力よりも高くし得る 圧力調整手段を有する事を特徴とする高エネルギー体供給装置。

35. 基板上に薄膜を形成する第一工程と、該薄膜に高エネルギー体を供給して該薄膜の少なくとも表面層を結晶化させる第二工程とを有する結晶性膜の形成方法に於いて、

該第二工程は該高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を該薄膜 に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置にて行われ、

該薄膜は該供給室内に設置され、

該供給室の壁面の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓と 該供給室内の排気を取る排気孔とが設けられ、

該供給室内に於ける該導入窓近傍の圧力が該薄膜近傍の圧力よりも高く、且つ 該薄膜近傍の圧力が該排気孔近傍の圧力よりも高い状態にて該薄膜に該高エネル ギー体を供給する事を特徴とする結晶性膜の形成方法。

- 36. 前記薄膜が半導体薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲35記載の結晶 性膜の形成方法。
- 37. 前記薄膜が金属薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲36記載の結晶性膜の形成方法。
- 38. 前記高エネルギー体が光で有る事を特徴とする請求の範囲35乃至37記載の結晶性膜の形成方法。

39. 少なくとも高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を対象物質に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置に於いて、

該供給室は該対象物質をその室内に設置する機能を有し、

該供給室の壁面の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓が 設けられ、

該高エネルギー体が該導入窓より該供給室に導入された後に該対象物質を照射 すべく照射通路が該供給室内に想定され、

該高エネルギー体の一部が該対象物質に進入し、別の一部が該対象物質から反射して辿る反射通路が該供給室内には想定され、

該供給室内には気体流が存在し、

該気体流が該導入窓から該照射通路と略同方向に該対象物質に向かう事が出来、 更に該対象物質から該反射通路と略同方向に向かう事を可能とする気体流調整手 段を有する事を特徴とする高エネルギー体供給装置。

40. 基板上に薄膜を形成する第一工程と、該薄膜に高エネルギー体を供給して該薄膜の少なくとも表面層を結晶化させる第二工程とを有する結晶性膜の形成方法に於いて、

該第二工程は該高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を該薄膜 に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置にて行われ、

該薄膜は該供給室内に設置され、

該供給室の壁面の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓が 設けられ、

該高エネルギー体が該導入窓より該供給室に導入された後に該薄膜を照射すべ く照射通路が該供給室内に想定され、

該高エネルギー体の一部が該薄膜に進入し、別の一部が該薄膜から反射して辿る反射通路が該供給室内には想定され、

該供給室内には気体流が存在し、

該気体流が該導入窓から該照射通路と略同方向に該薄膜に向かい、更に該薄膜から該反射通路と略同方向に向かう状態にて該薄膜に該高エネルギー体を供給する事を特徴とする結晶性膜の形成方法。

WO 97/28559

- 41. 前記薄膜が半導体薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲 40記載の結晶性膜の形成方法。
- 42. 前記薄膜が金属薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲40記載の結晶性膜の形成方法。
- 43. 前記高エネルギー体が光で有る事を特徴とする請求の範囲40乃至42 記載の結晶性膜の形成方法。
- 44. 少なくとも高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を薄膜に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置に於いて、

該供給室は該薄膜をその室内に設置する機能を有し、

該供給室の壁面の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓が 設けられ、

該高エネルギー体が該導入窓より該供給室に導入された後に該薄膜を照射すべ く照射通路が該供給室内に想定され、

該薄膜の法線方向と該照射通路方向が異る様に該導入窓が配置されて居る事を 特徴とする高エネルギー体供給装置。

45. 少なくとも高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を薄膜に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置に於いて、

該供給室は該薄膜をその室内に設置する設置手段を有し、

該供給室の壁面の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓が 設けられ、

該高エネルギー体が該導入窓より該供給室に導入された後に該薄膜を照射すべ く照射通路が該供給室内に想定され、

該薄膜の法線方向と該照射通路方向が異る様に該設置手段が配置されて居る事を特徴とする高エネルギー体供給装置。

46. 基板上に薄膜を形成する第一工程と、該薄膜に高エネルギー体を供給して該薄膜の少なくとも表面層を結晶化させる第二工程とを有する結晶性膜の形成方法に於いて、

該第二工程は該高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を該薄膜 に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置にて行われ、

該薄膜は該供給室内に設置され、

該供給室の壁面の一部には該高エネルギー体を該供給室内に導入する導入窓が 設けられ、

該高エネルギー体が該導入窓より該供給室に導入された後に該薄膜を照射すべ く照射通路が該供給室内には想定され、

該薄膜の法線方向と該照射通路方向が異なって居る状態にて該薄膜に該高エネルギー体を供給する事を特徴とする結晶性膜の形成方法。

- 47. 前記薄膜が半導体薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲 46記載の結晶 性膜の形成方法。
- 48. 前記薄膜が金属薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲 46記載の結晶性膜の形成方法。
- 49. 前記高エネルギー体が光で有る事を特徴とする請求の範囲 46乃至 48 記載の結晶性膜の形成方法。
- 50. 少なくとも高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を対象 物質に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置に於いて、

該供給室は該対象物質をその室内に設置する機能を有し、

該高エネルギー体が該供給室に導入された際に該対象物質を照射し、その一部は該対象物質に進入し、別の一部は該対象物質から反射して反射エネルギー体を成し、

該反射エネルギー体が再度該対象物質を照射すべく進路変更手段を有して居る 事を特徴とする高エネルギー体供給装置。

- 51. 前記進路変更手段が前記反射エネルギー体の該対象物質を照射する時刻 を遅延させ得る時刻調整機能を有する事を特徴とする請求の範囲 50記載の高エ ネルギー体供給装置。
- 52. 前記時刻調整機能が前記高エネルギー体を反射し得る複数の反射手段から成る事を特徴とする請求の範囲 51記載の高エネルギー体供給装置。
- 53. 前記進路変更手段が前記反射エネルギー体を前記薄膜の所望の位置を照射出来る様に位置調整機能を有して居る事を特徴とする請求の範囲 50 乃至 52 記載の高エネルギー体供給装置。
- 54. 前記高エネルギー体が光で有り、前記進路変更手段が鏡で有る事を特徴とする請求の範囲 50 乃至 53 記載の高エネルギー体供給装置。
- 55. 前記高エネルギー体が光で有り、前記進路変更手段が集光手段を含む事を特徴とする請求の範囲 50万至53記載の高エネルギー体供給装置。
- 56. 基板上に薄膜を形成する第一工程と、該薄膜に高エネルギー体を供給して該薄膜の少なくとも表面層を結晶化させる第二工程とを有する結晶性膜の形成方法に於いて、

該第二工程は該高エネルギー体を生成する生成源と該高エネルギー体を該薄膜 に供給する供給室とを有する高エネルギー体供給装置にて行われ、

該薄膜は該供給室内に設置され、

該高エネルギー体は該供給室に導入された後に該薄膜の第一位置を照射して、 その一部は該薄膜に進入し、

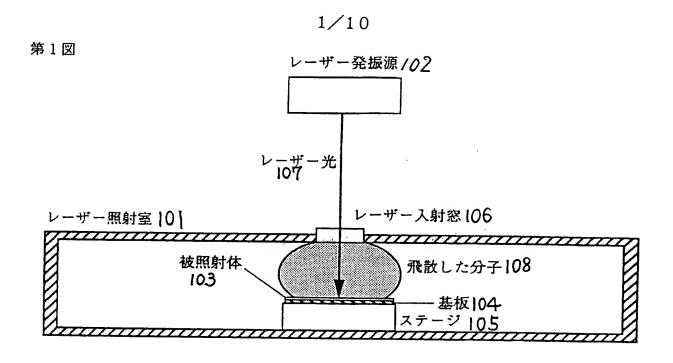
別の一部は該薄膜から反射した後、反射エネルギー体を成してその進路を変更し、再度該薄膜の第二位置を照射する事を特徴とする結晶性膜の形成方法。

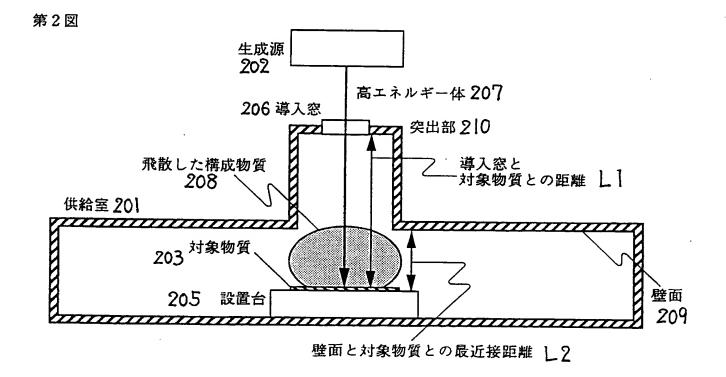
57. 前記高エネルギー体が前記第一位置を照射して居る期間内に、該高エネ

ルギー体に対応する前記反射エネルギー体が第二位置を照射し始める事を特徴と する請求の範囲 5 6 記載の結晶性膜の形成方法。

- 58. 前記第一位置と前記第二位置が略等しい事を特徴とする請求の範囲 56 乃至 57記載の結晶性膜の形成方法。
- 59. 前記薄膜が半導体薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲 56乃至58記載の結晶性膜の形成方法。
- 60. 前記薄膜が金属薄膜で有る事を特徴とする請求の範囲 56乃至58記載の結晶性膜の形成方法。
- 61. 前記高エネルギー体が光で有る事を特徴とする請求の範囲 56乃至60 記載の結晶性膜の形成方法。
- 62. 結晶性膜を使用して居る薄膜電子機器の製造方法に於いて、

該結晶性膜を請求の範囲1乃至18、又は20乃至23、25乃至28、30 乃至33、35乃至38、40乃至43、46乃至49、56乃至61に記載の いずれかの方法にて形成された事を特徴とする薄膜電子機器の製造方法。



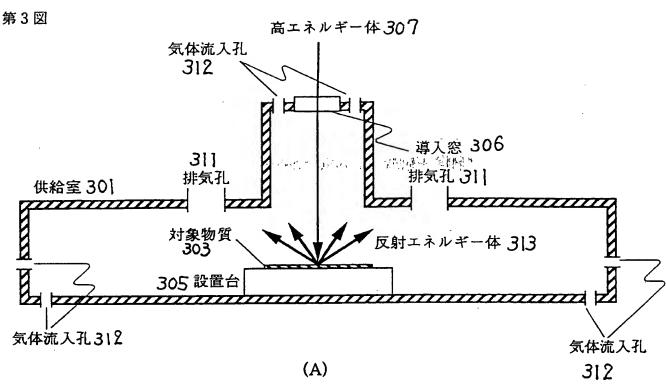


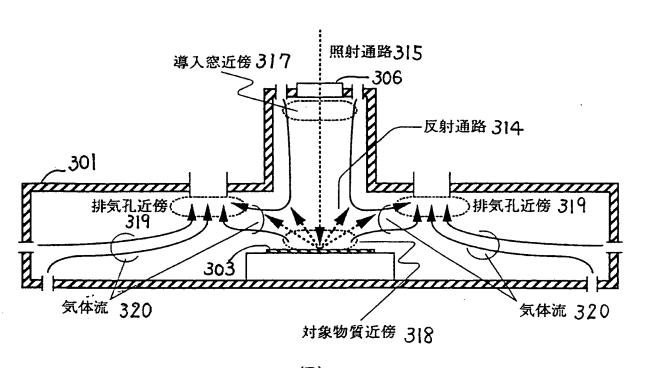
高エネルギー体供給装置



PCT/JP97/00213

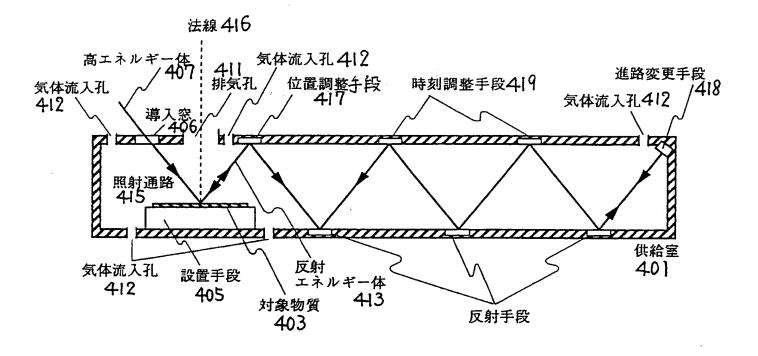




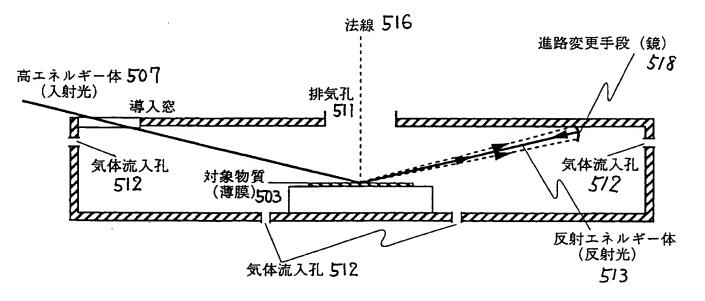


3/10

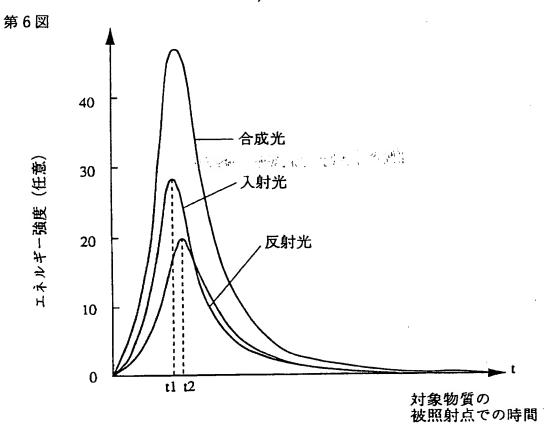
第4図

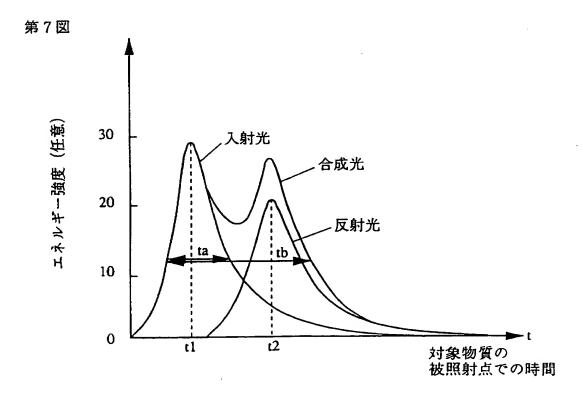


第5図



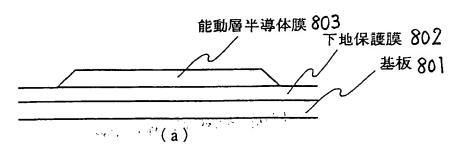


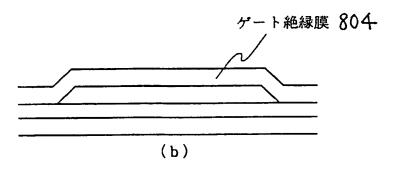


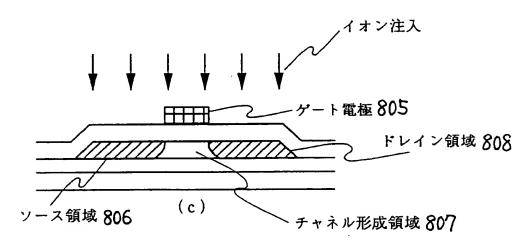


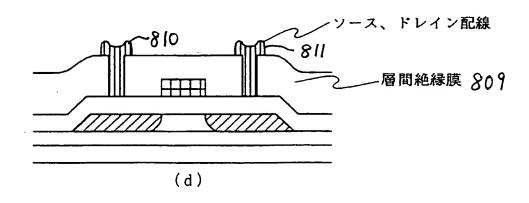
5/10

第8図



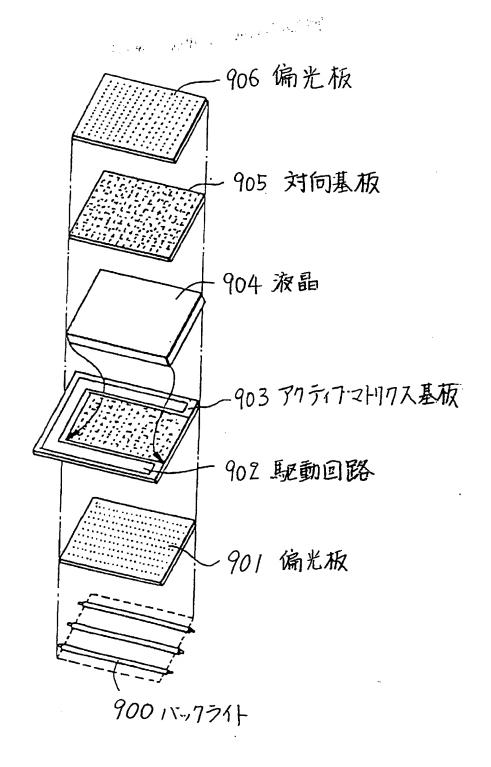






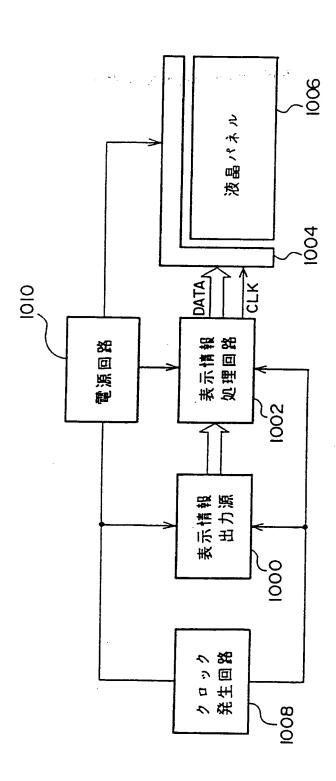
6/10

第9図



WO 97/28559 PCT/JP97/00213

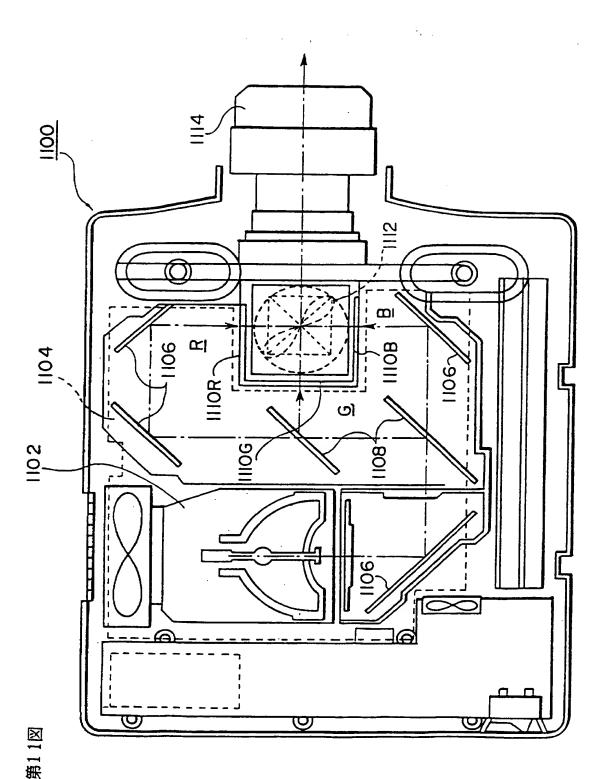
7/10



第10図

WO 97/28559 PCT/JP97/00213

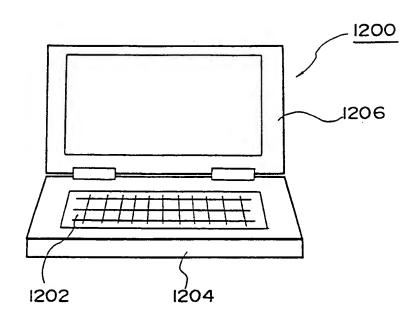
8/10



WO 97/28559 PCT/JP97/00213

9/10

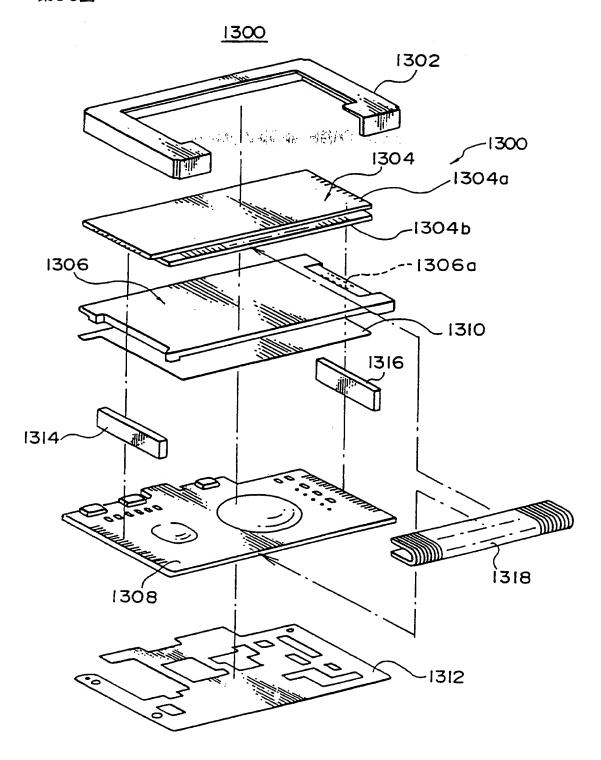
第12図



WO 97/28559 PCT/JP97/00213

10/10

第13図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00213

A. CLA	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER						
Int. Cl <sup>6</sup> H01121/20, C22F1/00							
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
B. FIELDS SEARCHED							
	ocumentation searched (classification system followed by	classification symbols)					
	C1 <sup>6</sup> H01121/20, C22F1/00	classification symbols)					
1116.	C1 H01121/20, C22F1/00						
Documentat	on searched other than minimum documentation to the e	xtent that such documents are included in t	he fields searched				
	suyo Shinan Koho	1960 - 1994					
Koka	i Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1994					
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of	of data base and, where practicable, search	terms used)				
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where ap	opropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
Х	JP, 06-333823, A (Fuji Xero	x Co., Ltd.),	1, 2, 9-11,				
	December 2, 1994 (02. 12. 9	4),	19-21, 23,				
	Page 3, right column, lines	19 to 47; Fig. 3	62				
	(Family: none)						
х	JP, 02-271611, A (Sanyo Ele	ctric Co., Ltd.).	1, 2, 9-11				
Y	November 6, 1990 (06. 11. 9	0),	3, 5-8				
	Claim 1; Table 1 & US, 5200						
			5 - 8				
Y	JP, 02-217476, A (Shunpei Y		5 - 8				
	August 30, 1990 (30. 08. 90) Page 4, upper left column,						
	page 5, lower left column,						
	right column, line 9 (Famil	y: none)					
Y	JP, 58-122036, A (Matsushit	a Electric	3				
	Industrial Co., Ltd.), July 20, 1983 (20. 07. 83),						
	Page 4, upper left column,	line 6 to upper					
	right column, line 8 (Famil	y: none)					
X Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.					
Special	categories of cited documents:	"T" later document published after the int	ernational filing date or priority				
"A" docume	nt defining the general state of the art which is not considered	date and not in conflict with the anni	ication but cited to understand				
	particular relevance locument but published on or after the international filing date	4991					
"L" docume	nt which may throw doubts on priority claim(s) or which is	considered novel or cannot be cons	idered to involve an inventive				
cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be							
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other considered to involve an inventive step when the document is							
"P" docume	heing obvious to a person skilled in the art						
the priority date claimed "&" document member of the same patent family							
Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search report							
April 30, 1997 (30. 04. 97) May 13, 1997 (13. 05. 97)							
Name and mailing address of the ISA/  Authorized officer							
	Japanese Patent Office						
_	Facsimile No.  Telephone No.						
	<b>~·</b>						

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00213

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the releva		
-		nt passages	Relevant to claim No
Y	JP, 06-163406, A (Ricoh Co., Ltd.), June 10, 1994 (10. 06. 94), Page 3, left column, lines 38 to 41 (Family: none)		3
Y	JP, 62-3089, A (Nippon Kogaku K.K.), January 9, 1987 (09. 01. 87), Figs. 5, 6 (Family: none)		44-47, 49 48
	JP, 58-90722, A (Mitsubishi Electric Co May 30, 1983 (30. 05. 83), Fig. 2 (Family: none)	rp.),	44 - 49
- 1	JP, 59-121913, A (Fujitsu Ltd.), July 14, 1984 (14. 07. 84), Claim (Family: none)		44 - 49
			•

### 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/00213

	属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) 21/20, C22F1/00	,	
	•		
B. 調査を行			
	最小限資料(国際特許分類(IPC))		
Int. C1° H0112	21/20, C22F1/00		
最小限資料以外	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
	秦公報 1960-1994		
日本国公開美	用新案公報 1971-1994		
]			
国際調査で使用	<b>用した電子データベース(データベースの名称、</b>	調査に使用した用語)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	-X	4	
		965 #	• • •
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	ると認められる文献		
引用文献の	31日大姑女 1475、如小妹子找眼末十二	したは、この眼中やて体でのまっ	関連する
カテゴリー* X	引用文献名 及び一部の箇所が関連する。   JP06-333823A (富士ゼロックス株式会社) 2.1		請求の範囲の番号 1,2,9-11,19-21,
	,第3頁右欄第19-47行及び第3図(ファミ		23, 62
X	JP02-271611A(三洋電機株式会社)6.11月.19	90 (06. 11. 90)	1, 2, 9-11
Y	,請求項1及び第1表 & US5200630   JP02-217476A(山崎俊平)30.8月.1990(30.08	000	3, 5-8 5-8
1	JF02=21/4/0A (四兩後平) 30.8月.1990(30.08   ,第4頁左上欄第4~6行,第5頁左下欄第		<del>5</del> -8
Y	JP58-122036A(松下電器株式会社)20.7月.19		3
	,第4頁左上欄第6行~右上欄第8行 (ファ		
Y	JP06-163406A (株式会社リコー) 10.6月.1994   ,第3頁左欄第38~41行(ファミリーな		3
<b>X</b> - 2	JP62-3089A (日本光学工業株式会社) 9.1月.1		44-47, 49
Y	,第5図、第6図(ファミリーなし)		48
	<u> </u>		
図 C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。
* 引用文献の		の日の後に公表された文献	
-	車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表	
もの 「F」先行す	<b>歌ではあるが、国際出願日以後に公表されたも</b>	て出願と矛盾するものではなく、 論の理解のために引用するもの	発明の原理又は埋
0	N CIRCUSA C EDMINATION CONTROL OF	「X」特に関連のある文献であって、	当該文献のみで発明
	主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと考え	えられるもの
	くは他の特別な理由を確立するために引用する 理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、	
	<sup>宝田を刊り</sup> ) よる開示、使用、展示等に言及する文献	上の文献との、当業者にとって! よって進歩性がないと考えられる	
	頭日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	「&」同一パテントファミリー文献	<b>5</b> 0 • 2
国際調査を完	了した日 30.04.97	国際調査報告の発送日 13.05	9 <b>7</b>
国際調査機関の	の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4M 9275
日本国	国特許庁(ISA/JP)	高木 康晴 月	
-	郵便番号100		
東京	部千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3462

国際調查報告

国際出願番号 PCT/JP97/00213

C (続き).	関連すると認められる文献	
川用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する
Y	JP58-90722A (三菱電機株式会社) 30.5月.1983 (30.05.83),第2図 (ファミリーなし	請求の範囲の番号 44-49
		,
Y	JP59-121913A (富士通株式会社) 14.7月.1984(14.07.84), 請求の範囲 (ファミリーなし)	44-49
		-
		T n
		•
2		
10	*	
	*	
		·
	*	
	*	
ì		
ĺ		